ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

5. BAND, HEFT 6

MIT 27 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1929

Inhalt.

Seite

K. Fajans und *G. Karagunis*, Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden durch adsorbierte Ionen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 8. 1929) 385

Georg-Maria Schwab, Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen. II. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 8. 29) 406

A. Eucken und *K. v. Lüde*, Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen. I. Die spezifische Wärme der Gase: Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul und Methan zwischen 0° und 220° C. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 8. 29) 413

A. Eucken und *G. Hoffmann*, Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen. II. Die spezifische Wärme des Chlors zwischen −30° und +180° C. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 8. 1929) 442

A. Eucken und *L. Meyer*, Beiträge zur Kenntnis der Molekularkräfte. II. Die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten einiger organischer Dämpfe. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 8. 1929) 452

Adalbert Farkas, Über die Bildung von gasförmigem Goldhydrid. (Eingegangen am 4. 9. 1929) 467

Berichtigung 476

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

John Wulff, Versuche über das Wesen der Niederschlagsbildung. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 29.)

M. G. Raeder, Struktur der Silber—Antimon-Legierungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 9. 29.)

Kurt Wohl und *Günther v. Elbe*, Berichtigung zu der Arbeit: Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Wärmestrahlung explodierender Gasgemische. Die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen. (Eingegangen am 22. 9. 29.)

Franz Simon, *Martin Ruhemann* und *W. A. M. Edwards*, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. II. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 9. 29.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung der Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetall-halogeniden durch adsorbierte Ionen[1]).

Von

K. Fajans und G. Karagunis.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 8. 29.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen an *AgBr* wird gezeigt, dass die Stärke der Lichtabsorption von *AgJ* (angewandt in Form einer Gelatineemulsion) für die um 420 mμ als Maximum liegende Bande durch Adsorption von überschüssigen *Ag*-Ionen erheblich (bis um 40%) erhöht wird, ohne eine merkliche Veränderung der Lage des Maximums. Die Beeinflussung des Primärprozesses bei der photochemischen Zersetzung von *AgJ* durch adsorbierte *Ag*-Ionen beruht danach nicht in der Veränderung des wirksamen Energiequantums, sondern in der Erhöhung der Zahl der Elementarprozesse.

I. Einleitung.

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde[2]), wird die Lichtabsorption von kolloidalem Bromsilber merklich beeinflusst, wenn an seine Oberfläche Ionen angelagert werden. Und zwar führen adsorbierte Silber- bzw. Thalloionen eine deutliche Erhöhung der Extinktion herbei, während durch Anlagerung von Bromionen nur eine schwache, dicht an der Fehlergrenze liegende Erniedrigung der Absorption gefunden werden konnte.

Da diese Beobachtungen ausser mit der Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit des Bromsilbers durch adsorbierte Ionen[3]) auch mit allgemeinen Fragen zusammenhängen, die einerseits das optische Verhalten salzartiger Verbindungen, andererseits die an deren Oberfläche herrschenden Kräfte betreffen, so erschien es wünschenswert, die Untersuchung auf ein grösseres Material auszudehnen. Im folgenden sei über einige diesbezügliche Versuche berichtet.

Bei der Wahl des zu untersuchenden Systems waren folgende Gesichtspunkte massgebend: Um eine nachweisbare Beeinflussung der Lichtabsorption durch adsorbierte Ionen hervorzurufen, muss die

---

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung in den Naturwiss. **17**, 274. 1929. [2]) Die früheren diesbezüglichen Mitteilungen aus dem hiesigen Laboratorium werden zitiert als: I: K. Fajans, H. Fromherz und G. Karagunis, Z. Elektrochem. **33**, 548. 1927. II: H. Fromherz, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 324. 1928. III: H. Fromherz und G. Karagunis, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 346. 1928. [3]) K. Fajans, W. Frankenburger und W. Steiner, wegen Literatur vgl. I.

Anzahl der durch solche Ionen beeinflussbaren, d. h. an der Oberfläche liegenden Teilchen, einen beträchtlichen Anteil der gesamten Anzahl der das Licht absorbierenden Teilchen des Gitters darstellen. Wir mussten demnach die Untersuchung an hochdispersen Systemen ausführen. In solchen Systemen tritt jedoch eine scheinbare Extinktion durch Streuung auf (RAYLEIGH-Strahlung), deren Intensität E, bezogen auf die des auffallenden Lichtes J, von der Wellenlänge λ und, bei gegebener Gesamtmasse und Schichtdicke, vom mittleren Volumen v eines Teilchens durch die Formel[1])

$$\frac{E}{J} = k_{sch} \frac{v}{\lambda^4} \tag{1}$$

gegeben wird, in der k_{sch} eine von dem Brechungsindex der dispersen Phase und des Dispersionsmittels abhängige Konstante darstellt. Um diese scheinbare Absorption durch Lichtstreuung gegenüber der wahren Absorption der Substanz möglichst klein zu machen, war es auf Grund obiger Gleichung geboten, solche salzartige Verbindungen zu wählen, die genügend schwer löslich sind, um in der erforderlichen feinen Verteilung erhalten werden zu können, und deren Absorption bei grösseren Wellenlängen, also nach Möglichkeit im Sichtbaren gemessen werden kann. Es lag nahe, im Anschluss an $AgBr$ zunächst das diesen Bedingungen entsprechende Silberjodid zu wählen, und seine Untersuchung bot auch aus folgenden Gründen ein besonderes Interesse.

Im Falle des $AgBr$ war es bisher nur möglich, einen zu längeren Wellen abfallenden Ast der Absorptionskurve und seine Beeinflussbarkeit durch adsorbierte Ionen zu prüfen, ohne dass es gelungen war, das Maximum einer Absorptionsbande zu erreichen. Das lag wohl daran, dass dasselbe sich zu weit im Ultraviolett befindet, um an unseren auf Spiegelglasplatten gegossenen Emulsionen messbar zu sein. Übrigens dürfte ein im Ultraviolett liegendes Maximum im Falle der Emulsionen durch die überlagerte Streustrahlung [nach Formel (1)] weitgehend verflacht werden[2]).

Nun weist aber das AgJ nach Messungen von C. SCHELL[3]), sowie R. HILSCH und R. POHL[4]) ein Maximum bereits bei 420 mμ auf. Auch

---

[1]) Näheres vgl. z. B. II, S. 334. [2]) Vgl. die Beobachtung von H. FROMHERZ (II, S. 341, Fussnote) über die nivellierende Wirkung der Streustrahlung im Falle der Absorptionskurve von an kolloidalem $AgBr$ adsorbiertem Eosin. [3]) C. SCHELL, Ann. Physik 35, 711. 1911. [4]) R. HILSCH und R. POHL, Z. Physik 48, 384. 1928.

lässt es sich infolge seiner extremen Schwerlöslichkeit ($1 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter) leicht in hochdisperser Form erhalten. Durch beide Umstände, grosses λ, kleines v, wird nach Formel (1) die Intensität der Streustrahlung geschwächt, so dass man hoffen konnte, im Falle des *AgJ* das Maximum selbst zu fassen und seine Beeinflussbarkeit durch adsorbierte Ionen zu prüfen. Dazu kommt noch folgendes:

Aus der tetraedrischen Anordnung der Atome im kristallisierten *AgJ* wurde geschlossen[1]), dass es in bezug auf die Bindungsart näher dem unpolaren Diamanten steht, als den die Kochsalzstruktur aufweisenden Ionengittern, zu welchen auch *AgBr* gerechnet wird. Da die Kristallstruktur und der Gitterabstand des *AgJ* für diese Auffassung, sein gesamtes übriges Verhalten jedoch gegen sie spricht[2]), könnte die Untersuchung einer optischen Eigenschaft in diesem Zusammenhang einen neuen Anhaltspunkt liefern. Wie gleich vorweggenommen sei, wird die Extinktion des *AgJ* durch adsorbierte Ionen in ganz analoger Weise beeinflusst wie die vom *AgBr*, so dass auch in bezug auf die Oberflächenkräfte irgendein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Halogeniden nicht gefunden werden konnte.

Ausser dem *AgBr* wurden noch einige andere Schwermetallhalogenide untersucht, sie erwiesen sich aber aus Gründen, die im Abschn. V erwähnt werden, als wenig geeignet, so dass die in den Abschn. II und III beschriebenen Hauptversuche das *AgJ* betreffen.

II. Methodisches.

1. Allgemeines. Bei den früheren Versuchen sind zwei Verfahren angewandt worden, um an das *AgBr* Ionen anzulagern. Einerseits wurde der Silber- bzw. Bromkörper getrennt in Gegenwart eines Überschusses von Silber- bzw. Bromionen gefällt. Da die Extinktion solcher Sole, wie bereits erwähnt, von der Teilchengrösse abhängt, erforderte dieses Verfahren eine langwierige Voruntersuchung über die Stabilität der benutzten Sole (II, S. 329), und es ist deshalb zur Anwendung auf eine grössere Zahl von Salzen und besonders auf gitterfremde anzulagernde Ionenarten nicht geeignet. Das zweite Verfahren bestand darin, dass Teile einer und derselben Bromsilbergelatineemulsion, die unvergleichlich beständiger als ein Hydrosol ist, in Lösungen der gewünschten Ionen kurze Zeit gebadet wurden. Daraus,

---

[1]) H. Grimm und H. Sommerfeld, Z. Physik **36**, 36. 1926. [2]) Vgl. Z. Kristallogr. **66**, 332. 1928 und die zahlreichen Diskussionsbemerkungen gelegentlich der Bunsentagung, Z. Elektrochem. **34**, 468, 480, 518. 1928.

dass in den früheren Versuchen beim Vergleich der Extinktion des Silber- und Bromkörpers beide Methoden zu dem gleichen Ergebnis geführt haben, folgt, dass die Gegenwart der Gelatine die spezifischen optischen Wirkungen der Ionen nicht merklich beeinflusst. Wir haben deshalb in den hier zu beschreibenden Versuchen einstweilen nur das zweite Verfahren angewandt.

2. Herstellung der Emulsionsplatten. Die Arbeitsweise bei der Herstellung der Emulsion war im allgemeinen folgende: Um Emulsionen mit möglichst geringem Trübungsgrad und demnach mit einem möglichst kleinen Teilchenvolumen zu erhalten, wurde nach der bei 30° C in einer 10%igen Gelatinelösung vorgenommenen Fällung die Emulsion zwecks Erstarren rasch auf eine eisgekühlte Schale ausgegossen. Bei der Fällung wurden das Silber und die anderen Schwermetalle in Form ihres Nitrats angewandt. Die zu einer Gallerte erstarrte Emulsion wurde in kleine Stücke geteilt, und um das gebildete Alkalinitrat zu entfernen, mit öfters gewechseltem destilliertem Wasser etwa 24 Stunden ausgewaschen, bis das Waschwasser und die Emulsion mit Diphenylamin + Schwefelsäure keine Nitratreaktion mehr gab. Die Gallerte wurde dann wieder geschmolzen und auf eine peinlichst gesäuberte horizontal gestellte Spiegelglasplatte gegossen. Die Spiegelglasplatte (15 × 35 cm) ruhte wie bei den früheren Versuchen (III, S. 348) auf einem Nivelliergestell, welches mit Hilfe einer empfindlichen Wasserwage genau horizontal gestellt war. Die Platte war vorher schwach erwärmt, damit die Emulsion sich gleichmässig auf ihr ausbreitet, bevor ihre Viscosität gross geworden ist. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht betrug ungefähr 2 mm. Die Ränder der Platte waren rauh abgeschliffen, so dass ein Abfliessen der Flüssigkeit verhindert wurde. Die Platte wurde durch einen staubfreien Luftstrom getrocknet (III, S. 349). Alle Operationen wurden bei Dunkelkammerlicht ausgeführt. Nach dem Trocknen wurde die Platte in einzelne Streifen (2 × 15 cm) geschnitten und die Gleichheit der Schichtdicke bei den einzelnen Streifen durch Bestimmung ihrer Extinktion kontrolliert. Die *AgJ*-Menge der wie oben geschildert hergestellten Platten berechnet sich aus der Konzentration der zur Fällung benutzten Lösungen und der Menge der Emulsion, die nach dem Waschen auf die Glasplatte gebracht wurde, zu $0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Millimol/cm² der Platte. Die wirkliche Menge ist etwas kleiner, da beim Waschen eine Wasseraufnahme durch Quellung und dadurch eine Konzentrationsverminderung stattfindet. Die hergestellten Platten zeigten in der Durchsicht

nur eine eben noch erkennbare Trübung. Die Korngrösse derselben lag unterhalb der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit[1]).

3. Prüfung der Plattenstreifen auf Gleichmässigkeit der Schichtdicke. Die Prüfung wurde okular vorgenommen mit Hilfe des König-Martens'schen Spektralphotometers, da das Auge bekanntlich für Helligkeitsunterschiede viel empfindlicher ist als irgendeine photographische Methode. Als Lichtquelle verwendeten wir eine starke Nitralampe, nachdem die Trommel des Instruments mit Hilfe der bekannten Linien von *H*, *He*, *Na*, *Li* und *Tl* geeicht wurde. Bei der Prüfung der Schichtdicke wurde bei engstem Okularspalt (0·3 mm) gearbeitet. Der sonst durch die Anwendung von weissem Licht bedingte Fehler[2]) (infolge der nicht vollkommenen Monochromasie des Strahlenbündels) fällt, wegen des vergleichenden Charakters dieser Kontrollbestimmung, fort. Die Extinktion der einzelnen Streifen stimmte in den meisten Fällen bis auf 1 bis 2% untereinander überein, was innerhalb der Messgenauigkeit des benutzten Spektralphotometers liegt. Dies sei an einigen *AgJ*-Plattenstreifen illustriert.

Streifen-Nr.	Extinktion für $\lambda = 4350$ Å
1	—0·218
3	—0·219
6	—0·216

Eine andere Prüfungsmöglichkeit der Gleichheit der Schichtdicke, die stets parallel mit der oben genannten angewandt wurde, besteht darin, dass der Analysator des König-Martens'schen Apparates auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder eingestellt wurde und dann zwei zu vergleichende Streifen in den Gang der beiden Vergleichsstrahlen gestellt wurden. Bei gleicher Schichtdicke und demnach auch bei gleicher Extinktion bleibt die Gleichheit der Helligkeit der beiden Felder erhalten. Plattenstreifen, die eine Verschiebung der Helligkeit der genannten Felder verursachten, oder sich um mehr als 2% in der Extinktion unterschieden, wurden fortgelassen.

4. Herstellung der Adsorptionsschichten. Ein Teil der Plattenstreifen wurde in Lösungen verschiedener Salze, sei es, um deren Ionen adsorbieren zu lassen oder zu Kontrollzwecken, 1 Minute

---

[1]) Vgl. auch Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, 2. Aufl., S. 82. Eders Handbuch für wissenschaftliche Photographie, 3. Aufl., Bd. 2, Teil 1, Fussnote auf S. 713. Er bezeichnet dort Jodsilberplatten, die er unter ähnlichen Bedingungen herstellte, als fast kornlos. [2]) Vgl. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. Physik **12**, 993. 1903.

lang gebadet, $^1/_2$ Minute lang mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann ihr Extinktionsspektrum mit dem des unbehandelten Grundkörpers verglichen. Die in den Versuchen am AgJ verwendeten Lösungen waren folgende:

$AgClO_4$: $^1/_{20}$ norm., $^1/_{200}$ norm., $^1/_{1000}$ norm.
$TlClO_4$: $^1/_{20}$ norm.
KJ: $^1/_{20}$ norm.
$NaClO_4$: $^1/_{20}$ norm.

Selbst wenn bei diesem Baden etwas von dem nicht adsorbierten Salz in der Gelatineschicht unausgewaschen bleiben sollte, könnte dadurch allein die Extinktion nicht beeinflusst werden, weil Lösungen nur solcher Salze angewandt wurden, welche im gelösten oder im reinen festen Zustand in dem fraglichen Gebiet praktisch überhaupt nicht absorbieren. In einem Parallelversuch wurde ein Glasplättchen, das mit der zur Darstellung benutzten Gelatine belegt war, in derselben Lösung gebadet. Wir überzeugten uns, dass bei den Versuchen am AgJ durch diese Behandlung die optische Reinheit der Gelatine nicht beeinträchtigt wurde. Auch ein längeres Verweilen von Gelatineblättchen in den oben aufgezählten Salzlösungen, die zum Baden der Salzemulsion benutzt wurden, liess keine Änderung der Durchlässigkeit der Gelatineschicht erkennen.

Die Korngrösse des emulgierten Salzes war vor dem Baden bei allen Streifen die gleiche, da diese ein und derselben Emulsion entstammen, so dass der dem Teilchenvolumen proportionale scheinbare Absorptionskoeffizient durch Streuung für den Vergleich eliminiert wird. Durch das Baden könnte aber die Extinktion der Streifen aus zwei Gründen geändert werden.

Erstens könnte etwas von dem emulgiertem Salz, sei es in der Ionenlösung oder in dem Waschwasser gelöst werden, wodurch allein die Extinktion vermindert werden würde. Das gilt sowohl für die wahre Absorption, da die Menge der Substanz abnimmt, als auch für den gestreuten Anteil, da das Volumen der Teilchen[1]) kleiner wird. Wie Kontrollversuche zeigten, wird durch Baden im destillierten Wasser die Extinktion der Emulsionsplatten nicht geändert. In Ionenlösungen kann aber die Löslichkeit der Salze, sei es durch einen elektrostatischen Ioneneffekt oder durch Komplexsalzbildung erhöht werden. Doch kann aus der bekannten Löslichkeit des AgJ in den

[1]) Bei konstant bleibender Zahl der Teilchen ist nach RAYLEIGH die Streuung proportional v^2 (vgl. II, S. 334).

zum Baden benutzten Flüssigkeiten und der angewandten Flüssigkeitsmenge die Maximalmenge des herausgelösten *AgJ* berechnet werden und sie erweist sich, wie im Falle des Badens in *KJ*-Lösung weiter unten angegeben wird, als so gering, dass die durch ihre Entfernung verursachte Extinktionsabnahme innerhalb der Messfehler der Methode liegt.

Zweitens war an die Möglichkeit zu denken, dass infolge des Badens und Waschens eine Koagulation des emulgierten Salzes und dadurch eine Erhöhung der Lichtstreuung im ganzen untersuchten Spektralgebiet stattfindet. Eine merkliche Koagulation der von der Gelatine umgebenen Salzteilchen in der relativ kurzen Zeit des Badens und Waschens ($1^1/_2$ Minuten) ist aber von vornherein sehr

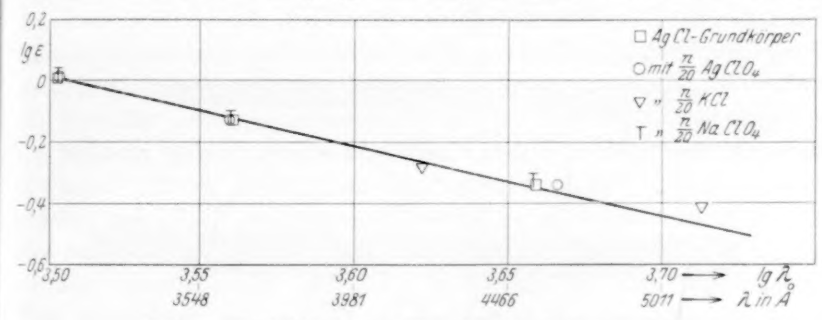


Fig. 1. Extinktion von Silberchloridgelatineemulsion.

unwahrscheinlich. Dazu kommt noch, dass eine Erhöhung der Extinktion des *AgJ* nur unter dem Einfluss von an ihm adsorbierbaren und es deshalb elektrisch aufladenden Silberionen[1]) beobachtet wurde und unter diesen Bedingungen eine Koagulation erst recht nicht angenommen werden kann. Um aber diesen Einwand, die beobachtete Erhöhung der Absorptionskurve durch Adsorption von Silberionen könnte durch eine Verstärkung der Streustrahlung infolge einer Koagulation vorgetäuscht sein, auf seine Stichhaltigkeit zu prüfen, wurde ein Versuch mit Chlorsilbergelatineemulsion ausgeführt. Fig. 1 stellt die Extinktion der Emulsionsplatten dar. Da die logarithmisch aufgetragene Extinktionskurve (log ε gegen log λ) eine Gerade mit der Neigung -4 ist, wie es auf Grund der Gleichung (1)

[1]) Es handelt sich um die Wirkung des Badens in $^1/_{20}$ norm. und $^1/_{200}$ norm. Silberperchloratlösungen. Bei Konzentrationen an Silberionen, die $4 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter übersteigen, ist aber ein damit im Gleichgewicht stehendes Jodsilbersol positiv aufgeladen. E. Lange und P. W. Crane, Z. physikal. Chem. (A) **141**, 225. 1929.

für die Streustrahlung zu erwarten ist[1]), kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die gemessene Lichtschwächung fast ausschliesslich durch Streuung bedingt wird. Für das sichtbare Gebiet ergibt sich dies auch daraus, dass das feste *AgCl* erst bei 3900 Å merklich zu absorbieren beginnt[2]). Aus Fig. 1 ist nun ohne weiteres ersichtlich, dass durch Baden in Lösungen von Ag^+, Cl^-, Na^+, von welchen die ersten zwei an *AgCl* adsorbiert werden, keine merkliche Änderung dieser Streuabsorption verursacht wird.

5. Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte mit Hilfe der von G. Scheibe[3]) angegebenen spektrographischen Messanordnung, die im hiesigen Institut von H. Fromherz[4]) zusammengestellt wurde, und an deren Prinzip hier im Hinblick auf die spätere Diskussion der Resultate ganz kurz erinnert sei. Als Lichtquelle diente Eisenbogen bzw. Eisenfunken. Zwei Lichtstrahlen gleicher Intensität werden einander nahe gebracht, spektral zerlegt und photographiert. Der eine Strahl passiert die Jodsilberemulsionsplatte, während die Intensität des zweiten durch einen rotierenden Sektor messbar geschwächt wird. Auf der photographischen Platte werden dann mit Hilfe einer Binokularlupe an beiden Eisenspektren die Linien gleicher Helligkeit (sogenannte Überkreuzungsstellen der Lichtintensität, vgl. Photographie, Fig. 2) aufgesucht, die bei verschiedenen Sektoröffnungen natürlich an verschiedenen Stellen des Spektrums auftreten.

Vor der eigentlichen Absorptionsmessung prüften wir die Lichtempfindlichkeit unserer *AgJ*-Platten. Es ist bekannt, dass *AgJ* ausserordentlich viel unempfindlicher[5]) ist als *AgCl* und *AgBr*. Wir belichteten die hergestellten *AgJ*-Platten 30 Minuten mit dem zur Absorptionsmessung dienenden Eisenbogen (Abstand 30 cm) ohne eine sichtbare Veränderung, sei es in der Durchsicht oder in der Aufsicht, zu konstatieren, so dass wir sicher sein konnten, dass während der Absorptionsmessung, bei der viel geringere Lichtmengen zur Anwendung kamen als beim genannten Kontrollversuch, das Absorptionsspektrum nicht etwa durch die Zersetzungsprodukte gefälscht wird. Das *Ag*-Ionen adsorbiert enthaltende *AgJ* ist jedoch wesentlich lichtempfindlicher als reines *AgJ*, eine Beobachtung, die bereits auf

[1]) Vgl. II, S. 334. [2]) J. Eggert und R. Schmidt, Z. Physik **48**, 541. 1928. [3]) G. Scheibe, Berl. Ber. **57**, 1330. 1924. [4]) H. Fromherz, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 301. 1928. [5]) Eders Handbuch für wissenschaftliche Photographie, 3. Aufl., Bd. 2, Teil 1, S. 567.

STAS[1]) zurückgeht. In einem dem oben geschilderten analogen Belichtungsversuch war bereits nach 10 Minuten eine deutliche Verfärbung der in $^1/_{20}$ norm. Silberperchlorat gebadeten und getrockneten Jodsilberemulsionsplatte erkennbar. Bei der Absorptionsmessung dieser Plattenstreifen verwendeten wir daher eine bereits früher beschriebene einfache Anordnung (III, S. 350), mit deren Hilfe die Jodsilberstreifen während der Belichtung an dem Strahl vorbeigezogen wurden, so dass immer neue, unbelichtete Stellen zur Absorptionsmessung gelangten. Solche Streifen zeigten nach der Belichtung wegen der kurzen Belichtungsdauer an einer bestimmten Stelle überhaupt keine Verfärbung. Das gleiche gilt für die in *KJ*- bzw. $TlClO_4$-Lösungen gebadeten Streifen.

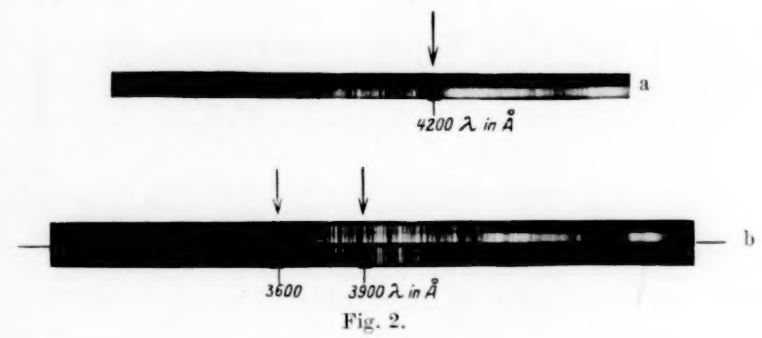


Fig. 2.

III. Messergebnisse.

In Fig. 3 und 4 sind die Extinktionskurven[2]) des unbehandelten *AgJ*-Grundkörpers (0), sowie die der vergleichbaren in Lösungen von $AgClO_4$ (1), *KJ* (2) und $NaClO_4$ bzw. $TlClO_4$ (3) gebadeten Streifen abgebildet. Die eingezeichneten Punkte sind im allgemeinen in der oben geschilderten Weise gewonnen worden und stellen somit Überkreuzungspunkte für Intensitäten der beiden Vergleichsspektren dar. Die durch Pfeile bezeichneten Stellen der Kurven sind hingegen keine direkten Beobachtungs**punkte** im eben genannten Sinne, ihre Lage ist aber aus der Abstufung der Intensität der Eisenlinien im fraglichen Gebiet (in Fig. 2a ist die Stelle des Maximums durch einen Pfeil gekennzeichnet) mit genügender Sicherheit geschätzt worden (etwa 10%). Der im nahen Ultraviolett liegende horizontale Teil der Kurven ergibt

[1]) STAS, Oeuvres complètes, Bd. 1, S. 561.

[2]) Die Extinktion ist in Fig. 1 und im folgenden definiert durch die Gleichung $\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J}$.

sich daraus, dass innerhalb des ganzen von der Linie eingenommenen Spektralbereichs Gleichheit der Intensität des durch die *AgJ*-Platte hindurchgegangenen Strahles mit der des Vergleichsstrahles herrscht [vgl. den in der oberen Hälfte der Photographie Fig. 2b[1]) durch die

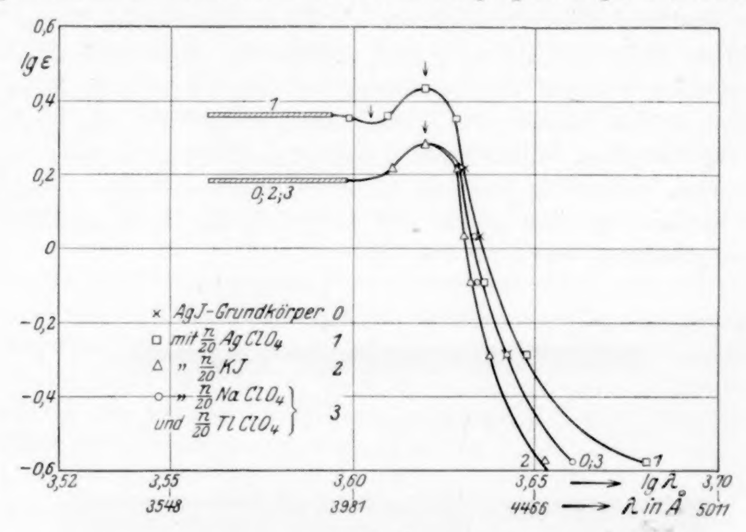


Fig. 3.
Beeinflussung der Extinktion von *AgJ*-Gelatineemulsion durch adsorbierte Ionen.

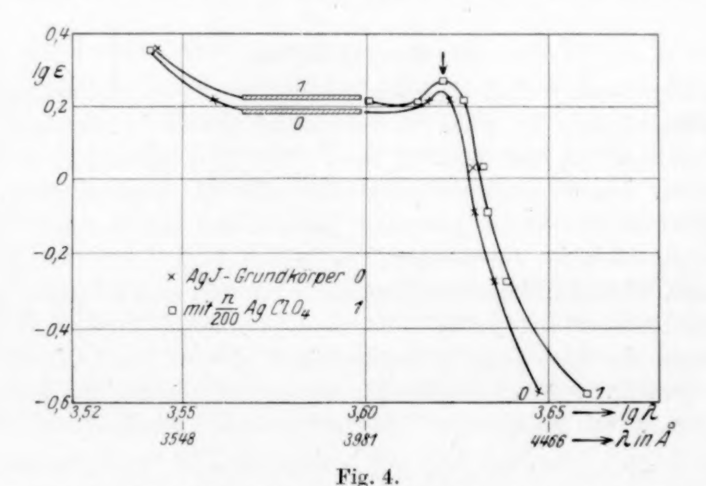


Fig. 4.
Beeinflussung der Extinktion von *AgJ*-Gelatineemulsion durch adsorbierte *Ag*-Ionen.

[1]) Sie bezieht sich auf Kurve 0 der Fig. 4.

beiden angebrachten Pfeile begrenzten Spektralbereich]. Die durch die Messfehler in diesem Gebiet bedingte Schwankungsbreite von 5% ist durch den schraffierten Bereich angedeutet. Die Lage des Maximums finden wir bei 418 mμ in naher Übereinstimmung mit den Angaben von C. SCHELL, sowie von R. HILSCH und R. POHL[1]) (420 mμ).

In Fig. 5 ist unsere dem Grundkörper der Fig. 3 (Kurve 0) zukommende Extinktionskurve mit der von HILSCH und POHL für erstarrte Schmelze von AgJ unter Ausschluss der Reflexion erhaltene Absorptionskurve in der Weise verglichen, dass die der Wellenlänge

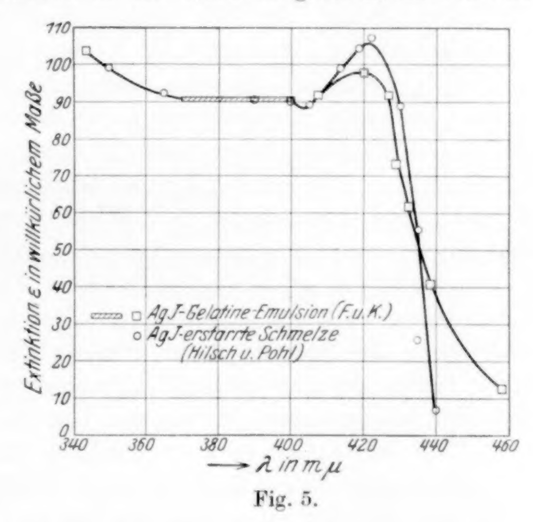


Fig. 5.

400 mμ entsprechenden Werte gleich gesetzt wurden. Wie ersichtlich, fallen die Kurven im Gebiet 340 bis 400 mμ ganz zusammen, während bei uns das Maximum erniedrigt und der zu langen Wellen abfallende Ast verflacht erscheint. Die Änderung der Gestalt der Kurve dürfte zum Teil durch eine Überlagerung von Streustrahlung (Intensität einige Prozente), zum Teil aber durch die mit dem hohen Dispersitätsgrad zusammenhängenden „Störungen" des Gitters bedingt sein. Eine ganz analoge Änderung der Absorptionskurve wird durch Gitterfehler oder Erhöhung der Temperatur bewirkt[2]).

Aus der Fig. 3 und 4 ist ohne weiteres zu erkennen, dass die Behandlung des AgJ-Grundkörpers mit $^1/_{20}$ norm. $NaClO_4$ und $TlClO_4$ keine wesentliche Wirkung auf das Absorptionsspektrum des AgJ-

[1]) R. HILSCH und R. POHL, loc. cit. [2]) W. FLECHSIG, Z. Physik **36**, 605. 1926. B. GUDDEN und R. POHL, Z. Physik **37**, 881. 1926.

Grundkörpers hat. Dagegen kommt der Einfluss sowohl der $AgClO_4$-als auch der KJ-Lösung, deren Ag^+- bzw. J^--Ionen nach der bekannten Untersuchung von A. LOTTERMOSER u. A. an AgJ adsorbiert werden, deutlich zum Vorschein. Obwohl das AgJ in Silbersalzlösungen unter Bildung von komplexen Ag_2J^+-Ionen löslich ist, wird die Extinktion der AgJ-Platten durch Baden in $AgClO_4$ nicht etwa erniedrigt, sondern im ganzen beobachteten Spektralbereich erhöht, und zwar bei der grösseren ($^1/_{20}$ norm.) Konzentration stärker als bei der kleineren ($^1/_{200}$ norm.). Die Erhöhung des Maximums beträgt 40% ($^1/_{20}$ norm. $AgClO_4$) bzw. 10% ($^1/_{200}$ norm. $AgClO_4$). Eine spektrale Verschiebung des Maximums ist nicht zu konstatieren. Der mit $^1/_{1000}$ norm. $AgClO_4$ behandelte Streifen zeigte ein Absorptionsspektrum, welches innerhalb der Messgenauigkeit mit dem des Grundkörpers identisch ist. Die Menge der innerhalb der kurzen Einwirkungszeit von 1 Minute aus dieser verdünnten Lösung adsorbierten Ionen ist offenbar zu gering, um einen merklichen Effekt hervorzurufen. Von einer längeren Einwirkung der Lösung auf die AgJ-Platten wurde Abstand genommen, weil dann erfahrungsgemäss eine Ablösung der AgJ-Gelatineschicht von der Glasplatte stattfindet. Auf eine etwaige oberflächliche Bedeckung des AgJ mit nicht ausgewaschenen Ag_2J^+-Ionen lässt sich der beobachtete optische Effekt nicht zurückführen, denn dieses komplexe Ion hat nach Messungen von H. FROMHERZ und W. MENSCHICK[1]) ein Absorptionsmaximum bei 245·5 mμ und absorbiert in der Gegend von 420 mμ kaum noch feststellbar. Man muss deshalb die Verstärkung der Absorption der Wirkung der am AgJ adsorbierten Silberionen zuschreiben. Durch Adsorption von J^--Ionen findet dagegen eine Erniedrigung des vom Maximum nach längeren Wellen abfallenden Astes der Extinktionskurve statt. Eine etwaige Beeinflussung der Höhe des Maximums und des kurzwelligen Teils der Absorptionskurve liegt hier innerhalb der Messfehler. Die Veränderung des durch J^--Ionen beeinflussbaren Astes kann auch als eine Verschiebung nach dem kurzwelligen Gebiet betrachtet werden. Sie nimmt mit steigender Wellenlänge zu und beträgt maximal 100 Å.

Die Erniedrigung der Extinktion der AgJ-Platten durch Baden in KJ-Lösung kann nicht etwa durch geringe Herauslösung von AgJ aus der Platte hervorgerufen sein, denn die Löslichkeit des AgJ in einer $^1/_{20}$ norm. KJ-Lösung ist viel zu gering, um eine merkliche Ab-

[1]) H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 1. 1929.

nahme der Extinktion verursachen zu können. Dies zeigt folgende Überschlagsrechnung: Die Löslichkeit des AgJ in $^1/_{20}$ norm. KJ-Lösung beträgt $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter[1]). Zur Tränkung und Absorptionsmessung wurden Streifen von 30 cm² Fläche (2 × 15 cm) benutzt. Die AgJ-Menge, die mit den 20 cm³ der $^1/_{20}$ norm. KJ-Lösung in Berührung gebracht wurde, betrug demnach etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ Mol (vgl. S. 388). Bei vollständiger Einstellung des Gleichgewichts würde die Lösung $2 \cdot 10^{-7}$ Mol AgJ aus der Gelatineschicht herauslösen, d. h. 1·5%. Eine Extinktionsverminderung von 1·5% liegt jedoch innerhalb der Messgenauigkeit der Methode.

Die Feststellung, dass das Absorptionsspektrum des AgJ durch Ag^+-Ionen stark erhöht wird, erklärt auch folgende Fällungsversuche. Fällt man AgJ bei einem Überschuss von Ag^+-Ionen, so ist die Farbe des AgJ intensiv gelb im Gegensatz zu der blassgelben Farbe desselben, wenn es in Gegenwart von überschüssigen J^--Ionen gefällt wird. Diese Farbenverschiedenheit der Silberhalogenide je nach den Fällungsbedingungen ist bereits von Stas[2]) beschrieben worden. Man kann auch den hellgelben Jodkörper durch Zufügung von $AgNO_3$-Lösung in den intensiv gelben Silberkörper überführen und umgekehrt.

Eine analoge Beobachtung von Farbänderungen haben wir auch beim Fällen von Bleijodid in Gegenwart von überschüssigem Pb^{++} bzw. J^- gemacht.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. Zu 10 cm³ einer 1 mol. KJ-Lösung wurden einige Tropfen einer verdünnten $Pb(NO_3)_2$-Lösung hinzugegeben, so dass die über dem Niederschlag stehende Lösung überschüssige J^--Ionen in einer Konzentration von weniger als 1 mol. enthält[3]).

2. Zu 10 cm³ einer 1 mol. $Pb(NO_3)_2$-Lösung wurden einige Tropfen einer KJ-Lösung hinzugegeben.

[1]) Interpoliert zwischen der Löslichkeit des AgJ in reinem Wasser und in einer 0·335 mol. KJ-Lösung. Vgl. K. Hellwig, Z. anorgan. Chem. **25**, 157. 1920.
[2]) Stas, loc. cit. Vgl. auch Lüppo-Cramer, Photographische Korrespondenz, S. 495. 1906. [3]) Wir haben diese Überschusskonzentration an KJ nicht überschritten, um sicher zu sein, dass der mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Bodenkörper reines PbJ_2 ist. Aus der Gleichgewichtsstudie von L. Burrage (J. Chem. Soc. London **1926**, 1708) am System PbJ_2—KJ—H_2O ist nämlich bekannt, dass oberhalb einer Konzentration von 1·5 mol. KJ sich die blassgelbe Doppelverbindung $PbJ_2 \cdot KJ \cdot 2\,H_2O$ bildet, die dem beigemengten PbJ_2-Bodenkörper einen helleren Farbton verleihen würde.

Der Farbton des im Versuch Nr. 2 ausgefallenen PbJ_2, das Pb^{++}-Ionen adsorbiert enthält, ist etwas tiefer als der des PbJ_2 vom Versuch Nr. 1, dessen Oberfläche mit J^--Ionen beladen ist. Es ist auch hier möglich, den tiefer gefärbten Bleikörper durch überschüssige J-Ionen in den hellgelben Jodkörper überzuführen und umgekehrt.

Die weitgehende Analogie dieser Beobachtungen mit den eben beschriebenen, an AgJ gemachten legt eine analoge Erklärung im Sinne der Verstärkung der Absorption und Reflexion des PbJ_2 durch adsorbierte Pb-Ionen nahe. Doch lässt sich durch derartige Fällungsreaktionen allein[1]) nicht mit Sicherheit entscheiden, ob der Effekt nicht in der Hauptsache vielleicht auf eine Änderung des Verteilungszustands des Niederschlags bei der Umladung zurückzuführen ist.

IV. Einfluss der Reflexion auf die Messresultate.

Für allgemeine Schlussfolgerungen ist die Frage von Bedeutung, in welchem Masse an der gemessenen Erhöhung der Extinktion des AgJ durch adsorbierte Ag-Ionen die Beeinflussung einerseits der Absorption, andererseits der Reflexion beteiligt ist. Da diese Frage noch nicht experimentell geprüft wurde, sei versucht, durch eine theoretische Diskussion einen vorläufigen Anhaltspunkt zu deren Beantwortung zu gewinnen. Die Reflexion ist bekanntlich mit der Absorption und Brechung bei senkrechtem Lichteinfall durch die Beziehung

$$\text{Refl.} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

verknüpft, worin Refl. den Bruchteil des reflektierten Lichtes bezogen auf die einfallende Lichtintensität, n den Brechungsindex und k den Absorptionskoeffizienten[2]) bedeutet. Wir berechnen unter Benutzung des kurzwelligsten bekannten Wertes von n (für $\lambda = 4310$ Å) die Grösse der Reflexion des AgJ für diese Wellenlänge, und zwar mit Hilfe der Formel (4), indem wir berücksichtigen, dass es sich um die Reflexion bei dem Übergang des Strahls von der Gelatineschicht in das AgJ und umgekehrt handelt. Wir nehmen dabei an, dass die diffuse Reflexion wegen der Kleinheit der Schichtdicke und aus den bei der

---

[1]) Direkte Extinktionsmessungen an Gelatineemulsionen liessen sich im Falle von PbJ_2 nicht durchführen (vgl. Abschn. V). [2]) Er ist definiert durch $\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{4\pi k \cdot d}{\lambda}}$. Vgl. KAYSERS Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3, S. 15.

Diskussion der Streustrahlung im Abschn. I angeführten Gründen keine wesentliche Rolle spielt.

$$\text{Refl.} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}. \tag{4}$$

Hierin bedeuten n_1, k_1 bzw. n_2 und k_2 den Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten von Jodsilber bzw. Gelatine. Die Reflexionsverluste durch den Übertritt des Lichtstrahls von Luft in die Gelatine und Glasplatte sind durch Einschaltung einer Gelatineglasplatte in den Vergleichsstrahl eliminiert worden. Den Brechungsindex der Gelatine gegen Luft können wir, ohne einen grösseren Fehler zu begehen, gleich dem des Wassers 1·34, $k_2 = 0$ setzen. Ein in Wasser geworfenes Gelatineplättchen ist auch vor dem Aufquellen kaum sichtbar.

Für $\lambda = 4310$ Å ist $n_1 = 2{\cdot}40$[1]), $k_1 = 0{\cdot}112$[2]):

$$\text{Refl.} = \frac{(2{\cdot}40 - 1{\cdot}34)^2 + (0{\cdot}112)^2}{(2{\cdot}40 + 1{\cdot}34)^2 + (0{\cdot}112)^2} = 0{\cdot}081.$$

Man ersieht daraus, dass die Reflexion (8%) klein ist gegenüber der Gesamtlichtschwächung von 90% für die Wellenlänge 4310 Å, was damit zusammenhängt, dass für *AgJ* k gegen n klein ist; k_1^2 kann in erster Annäherung gegen $(n_1 - n_2)^2$ vernachlässigt werden.

Wenn somit an der Extinktion hauptsächlich die Absorption beteiligt ist, dürfte auch die beobachtete Erhöhung (bis zu etwa 40%) des Extinktionskoeffizienten durch adsorbierte *Ag*-Ionen zu einem wesentlichen Teil auf die Erhöhung der Absorption zurückzuführen sein. In der Tat: Wollte man diese Extinktionserhöhung allein auf eine Erhöhung des Reflexionsvermögens zurückführen, was durch eine abnorme Erhöhung des Brechungsindex des *AgJ* hervorgerufen werden könnte, so müsste man annehmen, dass das Reflexionsvermögen des *AgJ* durch die Anlagerung von *Ag*-Ionen auf das Zweifache steigt. Das ist nicht sehr wahrscheinlich, da die Extinktionskurve des *AgJ* durch die *Ag*-Ionen einfach parallel nach oben verschoben wird, während ihre Form unverändert bleibt. Wäre nämlich das Reflexionsvermögen stark erhöht, so müsste die Form der Kurve eine Veränderung erfahren haben, da bekanntlich das Reflexionsmaximum und das Absorptionsmaximum spektral niemals ganz zusammenfallen[3]).

[1]) Landolt-Börnstein-Tabellen. [2]) C. Schell, loc. cit. [3]) Siehe Goldhammer, Dispersion der Absorption des Lichtes, Kap. V. Leipzig 1913.

V. Beobachtungen an Mercurijodid.

(Gelbe und rote Modifikation.)

In derselben Weise, wie im Falle von *AgJ* näher beschrieben, wurden Emulsionsplatten der gelben bzw. roten Modifikation von HgJ_2 mit Gelatine bzw. einer Mischung von Gelatine und Gummi arabicum hergestellt und die etwaige Änderung ihres Absorptionsspektrums durch Baden in Lösungen von $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ und *KJ* untersucht. Doch konnte in allen Fällen nur eine Erniedrigung der Extinktion beobachtet werden, die offenbar auf der Bildung von in diesem Spektralgebiet nicht absorbierenden leicht löslichen Komplexsalzen beruht. So geht aus Fig. 6 ohne weiteres hervor, dass die

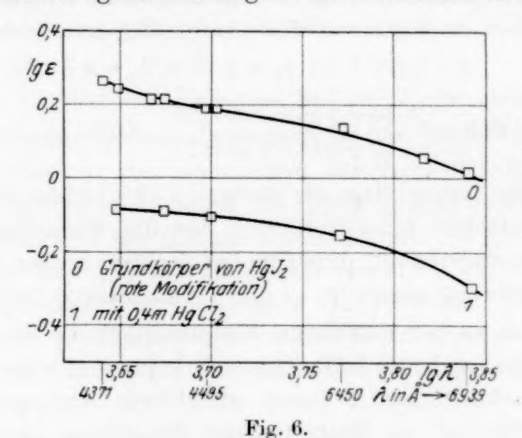


Fig. 6.

Extinktionskurve des roten HgJ_2 durch das Baden in einer $HgCl_2$-Lösung (das gleiche Ergebnis zeigte das Baden in $Hg(NO_3)_2$-Lösung) einfach parallel nach unten verschoben worden ist. Das deutet darauf hin, dass die Menge der absorbierenden Substanz, also ihre Schichtdicke, abgenommen hat. Dass für diese Abnahme in der Tat die grosse Löslichkeit des HgJ_2 in Lösungen von $Hg(NO_3)_2$ bzw. $HgCl_2$ verantwortlich zu machen ist[1]), konnte durch einen Kontrollversuch bestätigt werden, in welchem die HgJ_2-Plattenstreifen in einer $Hg(NO_3)_2$-Lösung gebadet wurden, die mit HgJ_2 gesättigt war. Es fand dadurch ebensowenig eine Änderung der Extinktion statt wie durch Baden in reinem Wasser. Auch das Baden in *KJ*-Lösung verursachte eine starke Abnahme der Extinktion, offenbar wegen Bildung des bekannten leicht löslichen, in Lösung farblosen Komplexions HgJ_4''.

[1]) H. Morse, Z. physikal. Chem. **41**, 709. 1902.

Die hier beschriebene Methode zur Ermittlung der Beeinflussung der Lichtabsorption von Metallhalogeniden durch adsorbierte Ionen unter Benutzung von Gelatineemulsionen ist nicht nur auf solche Schwermetallsalze beschränkt, deren Kationen farblos sind, sondern auch auf solche, die in wässerigen Lösungen nicht leicht eine Hydrolyse erleiden. So ist es, wie Versuche gezeigt haben, nicht möglich PbJ_2 bzw. Hg_2J_2 in Gelatineemulsion zu untersuchen, da aus den zur Tränkung benutzten Blei- bzw. Quecksilber-(I)-salzlösungen, trotz der Anwesenheit von Säure in der Lösung, an der Oberfläche der Gelatine, die ja als Puffersubstanz wirkt, durch Hydrolyse eine schwache Ausscheidung von basischen Salzen erfolgt, wodurch die optische Reinheit der Schicht beeinträchtigt wird.

In der Tabelle 1 sind als Beispiel die der Fig. 3 zugrunde liegenden Messergebnisse angegeben. Es bedeutet:

S = Halbe Sektoröffnung in Grad,
T = Belichtungszeit,
$\lg \varepsilon$ = Dekadischer Logarithmus der Extinktion[1]),
λ = Wellenlänge in Ångström.

In der Spalte Bemerkungen heisst „ohne Verschiebung“, dass der Streifen während der Belichtung nicht verschoben wurde.

VI. Diskussion der Resultate.

Als Hauptergebnis der im obigen beschriebenen Versuche kann die Feststellung angesehen werden, dass durch Adsorption von überschüssigen Ag-Ionen an AgJ die Intensität der Lichtabsorption für die um 420 mμ als Maximum liegende Absorptionsbande erheblich (bis um 30%) erhöht wird, ohne dass die Lage des Maximums eine merkliche Verschiebung erfährt. Daraus ergeben sich einige theoretische Schlussfolgerungen.

Die Lichtabsorption im Spektralgebiet der von uns untersuchten Bande hängt mit der photochemischen Zersetzung des AgJ zusammen[2]). Denn die photochemische Empfindlichkeit von AgJ setzt, wie Versuche von LÜPPO-CRAMER[3]) zeigen, bei 430 mμ ein und steigt zu kürzeren Wellen steil an. Die Erhöhung der Stärke der Absorption durch Adsorption von Ag-Ionen lässt also erwarten, dass dadurch auch

[1]) Vgl. S. 393, Fussnote 2. [2]) Auch für die lichtelektrische Leitfähigkeit von AgJ ist dieses Spektralgebiet nach H. SCHOLL (Ann. Physik **16**, 207. 1905) mitverantwortlich. [3]) EDERS Handbuch der wissenschaftlichen Photographie, 3. Aufl., 1. Bd., II. Teil, S. 277.

Tabelle 1. Zu Fig. 3.

Nr.	*S*	*T*	lg ε	λ	Bemerkungen
			AgJ-Grundkörper		
1	1	4 Min.	0·353	3460	Keine Veränderung der Farbe an den Belichtungsstellen zu konstatieren
2	4	2 „	0·218	4270, 4070	
3	15	1 „	0·033	4299	
4	30	30 Sek.	0·891 — 1	4326	
5	60	30 „	0·678 — 1	4394	
6	104	30 „	0·377 — 1	4577	
7	15	1 Min.	0·033	4260	Ohne Verschiebung
8	15	1 „	0·033	4260	„ „
			Gebadet in $^1/_{20}$ norm. $AgClO_4$		
1	1	4 Min.	0·353	3969, 4085, 4251	Bei längerem Belichten zeigt der Ag^+-Körper schwache Farbänderung
2	4	2 „	0·218	4265	
3	15	1 „	0·033	4310	
4	15	1 „	0·033	4297	Ohne Verschiebung
5	30	30 Sek.	0·891 — 1	4335	
6	60	30 „	0·678 — 1	4438	
7	104	30 „	0·377 — 1	4789	
			Gebadet in $^1/_{20}$ norm. KJ		
1	1	4 Min.	0·353	3466	
2	4	4 „	0·218	4251, 4076	
3	15	1 „	0·033	4294	Ohne Verschiebung
4	15	1 „	0·033	4271	
5	30	30 Sek.	0·891 — 1	4310	
6	60	30 „	0·678 — 1	4352	
7	104	30 „	0·377 — 1	4494	
			Gebadet in $^1/_{20}$ norm. $NaClO_4$		
1	1	4 Min.	0·353	3466	
2	4	2 „	0·218	4256, 4076	
3	15	1 „	0·033	4294	
4	15	1 „	0·033	4294	Ohne Verschiebung
5	30	30 Sek.	0·891 — 1	4310	
6	60	30 „	0·678 — 1	4394	
7	104	30 „	0·377 — 1	4575	
			Gebadet in $^1/_{20}$ norm. $TlClO_4$		
1	1	4 Min.	0·353	3466	
2	4	4 „	0·218	4260, 4076	
3	15	1 „	0·033	4288	
4	15	1 „	0·033	4294	
5	30	30 Sek.	0·891 — 1	4299	
6	60	30 „	0·678 — 1	4388	
7	104	30 „	0·377 — 1	—	Misslungen

die photochemische Empfindlichkeit von *AgJ* gesteigert wird. Dies ist auch der Fall, worauf die oben S. 392 u. 393 erwähnten Beobachtungen sowohl von STAS[1]), als auch eigene über die erhöhte Lichtempfindlichkeit des *AgJ* in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat hinweisen. Es sei daran erinnert, dass ja umgekehrt die seit langem bekannte, aber erst von K. FAJANS und W. FRANKENBURGER im Sinne der Beeinflussung des photochemischen Primärprozesses gedeutete Erhöhung[2]) der Lichtempfindlichkeit von *AgBr* durch überschüssige Ag^+ den Anlass zu den von H. FROMHERZ und uns (I bis III) durchgeführten Versuchen über die Beeinflussung der Lichtabsorption von *AgBr* und dann auch zu den im obigen beschriebenen Versuchen gegeben haben.

Nun haben FAJANS und FRANKENBURGER die Tatsache, dass sich die spektrale Grenze der eben nachweisbaren photochemischen Empfindlichkeit des *AgBr* durch Adsorption von Ag^+ ins Langwelligere verschieben lässt, im Sinne einer Herabminderung der vom Licht zu leistenden Arbeit gedeutet. Im Falle der früher (I bis III) beschriebenen Absorptionsmessungen am *AgBr* konnte die Beeinflussung durch *Ag*-Ionen des nach dem langwelligeren Gebiet abfallenden Astes der Absorptionskurve sowohl als eine Verschiebung nach dem Langwelligen, als eine Erhöhung der Absorption gedeutet werden. Im Falle des *AgJ*, bei dem es gelungen ist den Einfluss von *Ag*-Ionen auf die ganze Bande, das Maximum eingeschlossen, zu messen, ergibt sich aber, dass durch die Adsorption überschüssiger *Ag*-Ionen nicht die Grösse des Energiequantums eine Änderung erfährt (die Lage des Maximums ist unverändert), sondern nur die Zahl der Elementarprozesse erhöht wird.

Der Primärprozess bei der photochemischen Zersetzung von Silberhalogeniden (und anderer salzartiger Verbindungen) besteht nun nach der von S. E. SHEPPARD und A. P. H. TRIVELLI[3]) einerseits, von K. FAJANS[4]) andererseits ausgesprochenen und inzwischen wohl allgemein angenommenen Ansicht in dem Übergang eines Elektrons vom Halogenion zum Silberion des Gitters. Es bilden zwar die Silber-

[1]) STAS, loc. cit. [2]) E. MUTTER (Z. wiss. Photogr. **26**, 194. 1928) scheint auf Grund von Versuchen, deren Mitteilung in Aussicht gestellt wird, die Beeinflussung des photochemischen Primärprozesses durch *Ag*-Ionen in Abrede stellen und deren Wirkung im Sinne der alten Auffassung (vgl. I, S. 548) ausschliesslich als die eines chemischen Acceptors ansehen zu wollen. Wir sehen nicht ein, wie eine solche Auffassung mit der nachgewiesenen Beeinflussung der Lichtabsorption durch *Ag*-Ionen zu vereinbaren ist. [3]) S. E. SHEPPARD und A. P. H. TRIVELLI, Photogr. Journ. **61**, 403. 1921. [4]) K. FAJANS, Chem.-Ztg. **45**, 666. 1921.

halogenide (bis auf das Silberfluorid) keine typischen Ionengitter[1], sondern stellen infolge der starken mit dem Radius des Halogenions wachsenden Deformation der Halogenionen durch das nichtedelgasähnliche Ag^+ ausgesprochene Übergänge zwischen der idealen Ionenbindung und der unpolaren Bindung dar, aber selbst in dem dem letzten Bindungstypus am nächsten stehenden AgJ ist, wie z. B. seine starke Ionenleitfähigkeit zeigt[2]), der Polaritätsgegensatz zwischen beiden Bestandteilen nicht ganz verwischt, so dass man auch hier von dem Übergang der Elektronen von dem negativeren zu dem positiveren Bestandteil sprechen kann. Man kann also das Resultat unserer Versuche dahin formulieren, dass durch Anlagerung überschüssiger Ag^+ an der AgJ-Oberfläche die Zahl der Übergänge von Elektronen von den Jodionen zu Silberionen des AgJ erhöht wird.

Um diesen erhöhenden Einfluss näher zu verstehen, wäre es wichtig zu wissen, ob für die Grösse des für den primären Elementarprozess benötigten Energiequantums lediglich die Abtrennungsarbeit des Elektrons von einem mehr oder minder stark durch seine Umgebung beeinflussten und deformierten Jodion massgebend, oder ob darin auch die bei der Anlagerung des Elektrons an ein Silberion freiwerdende Energie einzubeziehen ist[3]). Im ersteren Falle wäre aus unserem Befund zu schliessen, dass die Zahl der Jodionen des Gitters, die in einem für den betreffenden Elementarprozess geeigneten Zustand sich befinden, durch das Kraftfeld der adsorbierten Silberionen erhöht wird. Im zweiten Falle könnte aber ausschlaggebend der Umstand sein, dass die Zahl der als Anlagerungsstellen für die abgespaltenen Elektronen dienenden Silberionen durch die überschüssigen adsorbierten Ionen erhöht wird.

Es ist kaum möglich, derzeit zwischen diesen Alternativen zu entscheiden, da die energetischen Berechnungen für die in der Oberfläche stattfindenden Elektronenübergänge mit grosser Unsicherheit verbunden sind[4]). Dass aber die Art, in welcher J-Ionen von Ag-Ionen umgeben und an diese gebunden sind, einen starken Einfluss auf die Lichtabsorption des Systems ausüben kann, ersieht man aus folgendem.

---

[1]) Vgl. K. Fajans, Z. Elektrochem. **34**, 504. 1928. [2]) Vgl. G. v. Hevesy, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928. [3]) Vgl. K. Fajans, Eders Handbuch für wissenschaftliche Photographie, Bd. 2, Kap. 15. 1926. [4]) K. Fajans und W. Frankenburger, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. Z. physikal. Chem. **105**, 311. 1923. K. F. Herzfeld, Z. physikal. Chem. **105**, 329. 1923. Vgl. auch analoge Rechnungen an Lösungen: J. Franck und G. Scheibe, Z. physikal. Chem. **139**, 22. 1928.

Die komplexen Ionen AgJ_2^- und Ag_2J^+, in welchen eine nur einseitige bzw. zweiseitige und deshalb von starker Deformation begleitete, dem unpolaren Typus sich nähernde Bindung von J-Ionen an die Ag-Ionen auftritt, zeigen im Gegensatz zum festen AgJ keine merkliche Absorption im Sichtbaren[1]). Durch die Anlagerung an das feste AgJ von überschüssigen J^-, welche ebenfalls eine einseitige Bindung an die Ag-Ionen der Oberfläche erfahren, tritt, wie Fig. 3 zeigt, eine Verschiebung zu kürzeren Wellen des nach dem langwelligeren Gebiet abfallenden Astes der von uns untersuchten Bande ein. Nun erfahren bei der Anlagerung von überschüssigem Ag^+ die an der Oberfläche von AgJ liegenden J-Ionen eine neue Beanspruchung von aussen, die mit einer Veränderung (wohl Lockerung) des Zustands ihrer Bindung an das Gitter verknüpft sein dürfte. Interessant ist dabei folgendes. Die Adsorption von Ag^+ kann als eine Art oberflächlicher Komplexbildung ($[Ag_nJ_n]Ag^+$)[2]) und als Zwischenzustand bei dem Übergang:

$$Ag_nJ_n \rightarrow [Ag_nJ_n]\,Ag^+ \rightarrow Ag_2J^+$$

angesehen werden. Doch tritt bei der ersten Phase eine Lockerung (im Sinne der Absorption), bei der zweiten eine Verfestigung der Elektronenhülle zumindest eines Teils der J-Ionen ein.

Auffallend ist jedenfalls, dass durch die Beeinflussung der Gestaltung der Oberfläche die Zahl der fraglichen Elementarvorgänge so stark erhöht werden kann. Das spricht dafür, dass beim normalen Jodsilber diese Vorgänge an ausgezeichnete Stellen des Gitters geknüpft sind. Für die Auffassung, dass gewisse Absorptionsgebiete mit Gitterstörungen zusammenhängen, haben sich besonders B. Gudden und R. Pohl[3]) öfters ausgesprochen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Durchführung dieser Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln in dankenswerter Weise gefördert.

[1]) Vgl. H. Fromherz und W. Menschick, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 1. 1929. Ganz analoge Verhältnisse treten beim Vergleich z. B. der farbigen PbJ_2, HgJ_2 mit den farblosen PbJ_3^-, HgJ_4^{--} auf. Vgl. auch A. Hantzsch und H. Carlsohn, Z. anorgan. Chem. **160**, 5. 1927. [2]) Vgl. C. G. Schmidt, Ann. Physik **80**, 588. 1926. **82**, 664. 1927. A. Reis, Z. Physik **44**, 353. 1927. [3]) Vgl. z. B. R. Pohl, Naturwiss. **14**, 214. 1926.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., physikal.-chem. Abt.

Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen. II[1].

Von

Georg-Maria Schwab.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 8. 29.)

Für Katalysatoren, deren Oberfläche bei der Herstellung stabile Energieverteilung erreicht, wird ein Zusammenhang zwischen Aktivität, Aktivierungswärme und Herstellungstemperatur vermutet und an der Erfahrung geprüft.

Eine Überlegung, die bereits gemeinsam mit E. Cremer[1]) kurz mitgeteilt wurde, soll hier eingehender durchgeführt und geprüft werden.

In einer festen Oberfläche, die bei der Temperatur Θ hinsichtlich der Energieverteilung ihrer Bausteine (im folgenden der Einfachheit wegen als „Atome“ bezeichnet) im Gleichgewicht ist, ist der Bruchteil an Atomen, die eine Überschussenergie E über die mittlere Energie besitzen, gemäss dem Boltzmannschen Prinzip gegeben durch die Beziehung

$$\frac{n_{\text{akt}}}{n_0} = c = f \cdot e^{-\frac{E}{R\Theta}}.$$

(Der Faktor f, der für das Folgende unwesentlich ist, sei der grösseren Allgemeinheit wegen eingeführt.)

E ist im allgemeinen nicht direkt messbar. Falls E aber die Überschussenergie des (schmalen) Bereichs hochaktiver Atome umfasst, an denen eine heterogene Gasreaktion mit messbarer Geschwindigkeit abläuft, so steht es mit der scheinbaren (und bei nullter Ordnung der Reaktion mit der wahren) Aktivierungswärme q dieser Reaktion in engem Zusammenhang. Es ist nämlich, wie Polanyi[2]) zeigte [vgl. dazu auch Schwab[3])]

$$q = q_h - \lambda_a,$$

wo q_h die Aktivierungswärme derselben Reaktion im homogenen System, λ_a die Adsorptionswärme ihres aktiven Zwischenzustands an den aktiven Atomen bedeutet.

---

[1]) I. Mitteilung: E. Cremer und G.-M. Schwab, Z. physikal. Chem. (A) 144, 243. 1929. [2]) M. Polanyi, Z. Elektrochem. 27, 143. 1921. [3]) G.-M. Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7, 308. 1928.

Es sei jetzt versuchsweise gesetzt:

$$\lambda_a = \lambda_m + E.$$

Das würde bedeuten, dass E ganz (oder doch bis auf einen für Katalysatorart und Reaktion konstanten Rest) als Adsorptionswärme frei wird. λ_m bedeutet dann die Adsorptionswärme der aktiven Zwischenstufe an Durchschnittsatomen (oder doch diese vermehrt um den besagten konstanten Rest). Es ergibt sich dann:

$$E = q_h - \lambda_m - q.$$

Damit wird

$$c = f \cdot e^{-\frac{q_h - \lambda_m}{R\Theta}} \cdot e^{\frac{q}{R\Theta}}.$$

Der Bruchteil c an „aktiven Oberflächenatomen" ist nun proportional der Aktivität des Katalysators (d. h. dem temperaturunabhängigen Faktor der Geschwindigkeitskonstante). Vergleicht man ein und dieselbe Reaktion an verschiedenen Katalysatoren ähnlichen chemischen und physikalischen Aufbaues, so wird man

$$A_\Theta = f \cdot e^{-\frac{q_h - \lambda_m}{R\Theta}}$$

versuchsweise als universellen Faktor behandeln dürfen, so dass die verschiedene Aktivierungswärme q nur von der verschiedenen für die katalytische Wirksamkeit notwendigen Überschussenergie E abhängt. Man erhält so:

$$c = A_\Theta \cdot e^{\frac{q}{R\Theta}}.$$

Für die Spaltung des Äthylalkohols an den (3)-Oxyden der dritten Gruppe des periodischen Systems wurde von E. CREMER[1]) eine Beziehung zwischen Aktivierungswärme und Aktivität aufgefunden von der Form:

$$c = A \cdot e^{\frac{q}{a}}.$$

Beide Formulierungen gehen ineinander über, wenn man

$$a = R\Theta$$

setzt.

Da nun die Geschwindigkeitskonstante

$$k = c \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

(T die Reaktionstemperatur) ist, so wird

$$k = A \cdot e^{-\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Theta}\right)}.$$

[1]) E. CREMER, Z. physikal. Chem. (A) **144**, 231. 1929.

Das bedeutet, dass für die genannte Reaktion und Katalysatorart eine gemeinsame charakteristische Temperatur existiert, bei der die Geschwindigkeitskonstanten k für alle Katalysatoren trotz verschiedener Aktivierungswärme einander gleich sind. (Bei dieser Temperatur ist die von CREMER hervorgehobene Ausgleichung extremer Aktivierungswärmen durch entsprechend extreme Aktivitäten vollkommen.) Die Auftragung der log k gegen $\frac{1}{T}$ (Fig. 1) zeigt denn auch, dass alle Geraden sich (mit Ausnahme des teilweise reduzierten In_xO_y) in einem Punkte schneiden. Seine Ordinate ist log A, seine Abszisse $\frac{1}{\Theta}$. Man findet so **$\Theta = 940°$ abs.**

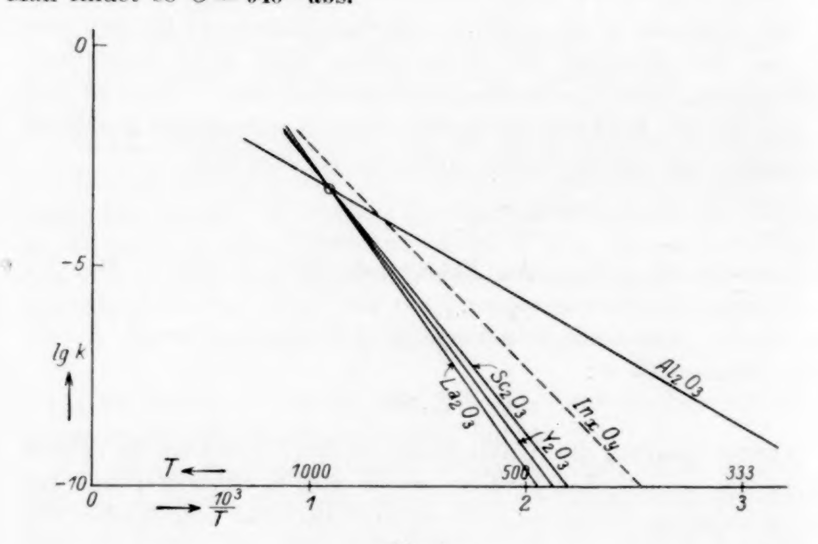


Fig. 1.

Diese Temperatur ist insofern hypothetisch, als der Alkoholzerfall am Kontakt bei dieser Temperatur wegen des oberhalb 500° C einsetzenden spontanen Zerfalls nicht mehr beobachtbar wäre. Jedoch sagt die Theorie hierüber auch nichts aus. Sie verlangt vielmehr nur, dass Θ diejenige Temperatur ist, bei der die in der Messung vorliegende Energieverteilung der Oberflächenatome die stabile ist. Mit anderen Worten muss Θ die Temperatur sein, bei der das Material zuletzt Gelegenheit zum Platzwechsel durch Rekristallisation oder chemische Umwandlung hatte. Nun wurden tatsächlich alle Oxyde vor der Benutzung im offenen Tiegel auf dunkle Rotglut erhitzt,

eine Temperatur, die nach Schätzung und roher direkter Messung etwa **dem errechneten Θ-Wert entspricht.** Dieser Umstand stützt die Definition von Θ als „Herstellungstemperatur" des Katalysators.

In der gleichen Weise verwertbar sind auch die Messungen von GRIMM und SCHWAMBERGER[1]), die die Chlorwasserstoffabspaltung aus Äthylchlorid an Halogeniden verschiedener Metalle untersucht haben. Von CREMER[2]) konnte gezeigt werden, dass auch hier die über acht Zehnerpotenzen variierenden Aktivitäten sich durch ein annähernd universelles A und a darstellen lassen. Die Genauigkeit der Versuche reicht vielleicht noch für eine etwas speziellere Analyse aus. Wir

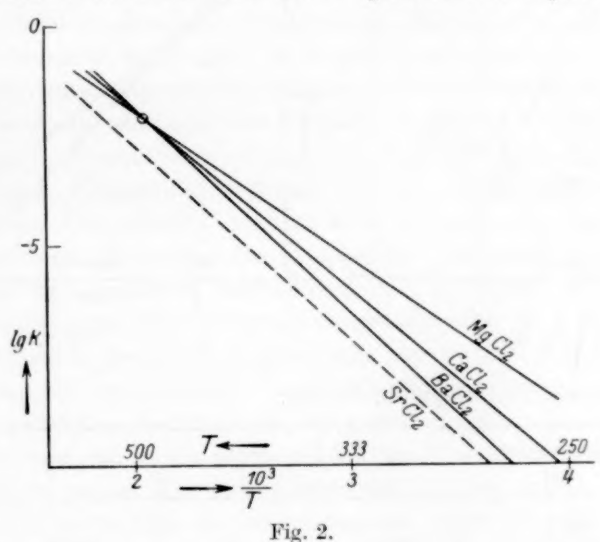


Fig. 2.

scheiden dazu wegen des unwahrscheinlichen und wenig sicheren Verhaltens ihrer Aktivierungswärme die Alkalichloride und wegen der Schwankungen beim Yttrium die dreiwertigen Chloride aus. In den Fig. 2 bis 4 sind wieder die $\log k$ (aus GRIMMS und SCHWAMBERGERS c und q berechnet) gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Man sieht, dass jeweils die Katalysatorarten $MgCl_2$—$CaCl_2$—($SrCl_2$)—$BaCl_2$ (Fig. 2), $AgCl$—$TlCl$—$PbCl_2$ (Fig. 3) und CaF_2—MgF_2 (Fig. 4) untereinander ver-

[1]) H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER, Réunion internat. de chimie physique, rapports et discussions, S. 214. Paris 1929. [2]) E. CREMER, Z. physikal. Chem. (A) **144**, 231. 1929.

schiedene, jeweils gemeinsame Schnittpunkte aufweisen. (Dies ist zwar für die eine Zweierkombination trivial, doch haben wir uns durch Überdeckung der Fig. 2 bis 4 überzeugt, dass alle nicht zu einer „Katalysatorart“ gehörigen Schnittpunkte völlig willkürliche Lagen aufweisen. $SrCl_2$ fällt etwas heraus, doch ist hier nach den Autoren die Aktivierungswärme und nach privater Mitteilung vielleicht auch die Aktivität unsicherer.)

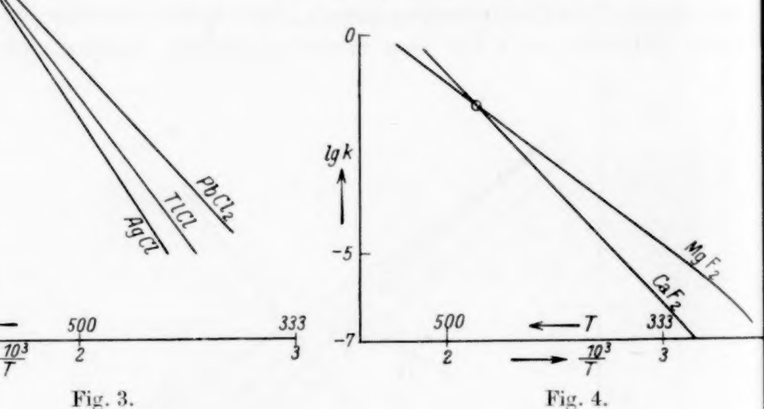


Fig. 3.

Fig. 4.

Wir erhalten so folgende Werte:

Katalysatorart:	Θ	$\log A$	$A = k_\theta$
$MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$	490°	−1·9	0·012
$AgCl$, $TlCl$, $PbCl_2$	700°	−0·5	0·3
MgF_2, CaF_2	460°	−1·7	0·02

Besonders fällt hier die (bei Cremer durch ein universelles A ausgedrückte) Tatsache ins Auge, dass die A-Werte, also die Geschwindigkeiten bei der charakteristischen Temperatur, hier auch von Art zu Art nur sehr geringe Schwankungen (im Rahmen der überhaupt erreichbaren Aktivitätskonstanz) aufweisen, also die Artenschnittpunkte alle ziemlich in gleicher Höhe liegen. Eine freundliche Privatmittei-

lung, für die wir Herrn Dr. Schwamberger zu Dank verpflichtet sind, führt zu einer Deutung dieser Erscheinung im Zusammenhang mit einer weiteren Stütze der hier versuchten Auffassung. Herr Schwamberger schreibt:

„Meine Methode bestand einfach darin, dass ich die Reaktion einige Stunden lang gehen liess bei einer Temperatur, bei der sie sehr lebhaft war und die oberhalb der später zu Temperaturkoeffizientenmessungen benutzten lag. Wurde der Katalysator lediglich im inerten Gasstrom (N_2) erhitzt, um ihn etwas zu sintern, dann erhielt man bei Beginn der Messungen eine dauernde Erhöhung der Aktivität."

Und später:

„Vielleicht kommt die Erscheinung, dass lediglich im Stickstoffstrom behandelte Salze dann beim Gebrauch aktiver wurden, daher, dass vorher durch Spuren Wasser oder Sauerstoff etwas Oxyd gebildet worden war, das sich nun erst langsam in Chlorid umwandelte."

Hieraus scheint uns hervorzugehen, dass nicht die rein thermische Behandlung (Stickstoffstrom) die bei den Messungen vorliegende Energieverteilung schafft, sondern erst die unter Erhöhung der Aktivität verlaufende rasche Reaktion unter Umwandlung in Chlorid. Hat diese zu konstanter Aktivität geführt, so dürfte die *ihrer* Temperatur entsprechende Verteilung eingestellt sein. Θ wäre dann hier die Temperatur dieser Vorbehandlung, bei der die Äthylchloridspaltung jedesmal „sehr lebhaft" war. Die Wahl je einer solchen Temperatur erklärt es, dass die drei Geschwindigkeitskonstanten für diese Temperaturen, die A, alle recht gleichartige Werte haben. Die Θ-Werte selbst liegen in der Tat, wie Schwamberger es angibt, im Durchschnitt etwas oberhalb des Messintervalls (250° bis 350°). In roher Form ist demnach hier die (beim Alkoholzerfall hypothetische) Gleichheit der Geschwindigkeit an artgleichen Katalysatoren bei der Herstellungstemperatur *direkt beobachtet* worden.

Folgende Bemerkung ist vielleicht noch notwendig: Die erhaltene Formulierung fordert, wie leicht ersichtlich, da immer $q < q_h - \lambda_m$ ist, ein Ansteigen der Aktivität mit steigender Herstellungstemperatur. Das scheint der bekannten praktischen Erfahrung zu widersprechen, dass die *besten* Kontakte gerade bei recht *niedrigen* Temperaturen erhalten werden, und dass Hitzebehandlung sie *schädigt*. Der Widerspruch ist indessen nur scheinbar. Ein guter technischer Kontakt besitzt eben *nicht*, wie die hier behandelten Katalysatoren hoher Herstellungstemperatur, die stabile Energieverteilung, sondern, da er

bei Temperaturen entstanden ist, die noch keinen Platzwechsel erlauben, ist die Lagen- und Energieverteilung seiner Oberflächenatome eine im allgemeinen wesentlich unwahrscheinlichere, durch zufällige oder willkürliche topochemische Momente bestimmte. Bei Hitzebehandlung („Sinterung“) geht sie dann in die stabile eines schlechteren Katalysators über. Unsere Betrachtungen beschäftigen sich eben nur mit solchen Katalysatoren, an denen dieser Sinterungsprozess bereits fertig abgelaufen ist.

Es erschien uns dennoch angezeigt, diesen aus der Betrachtung eines bislang dürftigen experimentellen Materials entstandenen Versuch einer Kombination von Aktivierungswärme, Aktivität und Vorgeschichte eines Katalysators hier mitzuteilen, weil ja bisher kaum quantitative Ansätze zur Beherrschung der praktisch so wichtigen Aktivität vorliegen. Vielleicht ist es der Prüfung wert, inwieweit der hier versuchten Auffassung allgemeinere Gültigkeit zukommt.

Zusammenfassung.

Aus der Annahme, dass die Oberflächenpartikeln gewisser Katalysatoren bei der definitiven Herstellungstemperatur stabile Energieverteilung erreichen, sowie aus einem plausiblen Zusammenhang der Überschussenergie aktiver Zentren mit der Aktivierungswärme wird eine Gleichung abgeleitet, die Aktivierungswärme, Aktivität und Herstellungstemperatur für festgehaltene Reaktion an artgleichen Katalysatoren verknüpft.

Diese Gleichung stimmt formal überein mit einer Beziehung, die von Cremer für zwei in dieser Hinsicht systematisch untersuchte Reaktionen empirisch aufgestellt wurde.

Die auf diesem Wege zurückberechneten Herstellungstemperaturen stimmen befriedigend mit der tatsächlichen Vorbehandlung der Katalysatoren überein.

München, im August 1929.

Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen[1].

I. Die spezifische Wärme der Gase: Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul und Methan zwischen 0° und 220° C.

Von

A. Eucken und K. v. Lüde[2].

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 29.)

Hinweis auf die Ergänzungsbedürftigkeit unserer Kenntnisse der spezifischen Wärmen der Gase bei hohen Temperaturen (1). Beschreibung einer nach der Lummer-Pringsheimschen Methode arbeitenden Apparatur, die sich zu exakten Messungen bei hohen Temperaturen eignet (2a und b) und bei welcher die Widerstandsänderungen des Thermometerdrahtes mit Hilfe eines grossen Edelmannschen Saitengalvanometers registriert werden (2c). Mitteilung der zur exakten Auswertung der unmittelbaren Versuchsergebnisse geeigneten Formeln (2d), Abschätzung der Fehlergrenzen (2e).

Der beobachtete Temperaturverlauf (3) der spezifischen Wärmen lässt sich bei den Gasen CO, CO_2 und wahrscheinlich auch beim N_2O durch die Planck-Einsteinsche Funktion unter Verwendung optisch (bandenspektroskopisch) ermittelter Werte für die intramolekularen Eigenfrequenzen befriedigend darstellen, dagegen sind für die Wiedergabe der spezifischen Wärme des N_2 und O_2 Werte der Eigenfrequenz erforderlich, die etwa um 13% grösser sind, als die optisch erhaltenen. Beim CH_4 wird eine bereits früher benutzte halbempirische Formel bestätigt.

1. Allgemeine Einleitung.

Unter den Messungsergebnissen calorischer Grössen kommt der spezifischen Wärme zahlreicher Gase eine auffallende Unsicherheit zu, die wohl grösstenteils auf den bekannten, mit einer exakten Bestimmung dieser Grösse verknüpften Schwierigkeiten beruht, die aber im Hinblick auf die verhältnismässig grosse Zahl der mit allen erdenklichen Hilfsmitteln und mit grösster Sorgfalt angestellten Untersuchungen schliesslich doch nicht recht verständlich ist.

Bereits bei Zimmertemperatur divergieren die Messungsergebnisse der verschiedenen Autoren zum Teil nicht unerheblich,

[1]) Durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützte Gemeinschaftsarbeit. [2]) An der Bearbeitung der ersten Abschnitte dieser Untersuchung, insbesondere des Abschn. 2d, war Herr cand. phys. G. Hoffmann beteiligt.

selbst wenn man sich auf solche Untersuchungen beschränkt, die an sich als „Präzisionsmessungen" angesprochen zu werden verdienen; jedenfalls findet man in der Regel, dass die gegenseitigen Abweichungen der Endergebnisse der verschiedenen Autoren grösser sind, als der von vornherein zu erwartende Fehler der Einzeluntersuchungen. Am besten stimmen noch die für Luft erhaltenen Daten untereinander überein[1]), indem fast sämtliche Zahlen hier innerhalb eines 1% des Absolutwertes umfassenden Bereichs liegen. Wesentlich ungünstiger dagegen gestaltet sich das Bild für die übrigen Gase; und zwar beträgt die Grösse des Streubereichs für Argon 3·3%, für Helium 2%, für Stickstoff 1·5%, für Sauerstoff 1·25%, für Wasserstoff 1·5%, für Ammoniak 2·5%, für Kohlensäure 4·1%, für Stickoxydul sogar 8%, wenn man sämtliche unmittelbaren Messungsergebnisse auf eine vergleichbare Grösse, nämlich $c_{v\infty}$, die Molwärme bei unendlich kleinem Druck, reduziert. Im Hinblick auf das demgegenüber relativ günstige Ergebnis bei Luft, wird man zunächst vermuten dürfen, dass die Autoren bei der Messung der übrigen Gase häufig doch nicht genügend Sorgfalt auf die Reinigung ihrer Versuchssubstanzen verwandt haben (vor allem dürfte dies bei den Edelgasen der Fall gewesen sein). Eine weitere Quelle der Unstimmigkeiten beruht zweifellos darauf, dass von Fall zu Fall verschiedene Grössen gemessen wurden ($\varkappa$, c_p, c_v, Schallgeschwindigkeit), dass aber die für die Umrechnung auf eine bestimmte Grösse, z. B. $c_{v\infty}$, durch die Abweichungen vom idealen Gaszustand bedingten Korrektionsglieder häufig nicht sicher genug bekannt sind[2]).

Noch grösser ist nun (mit wenigen Ausnahmen) das Auseinanderfallen der Messungsergebnisse bei hohen Temperaturen. Typisch hierfür ist die Tabelle 1, in welcher die von verschiedenen Autoren an-

[1]) Eine Zusammenstellung der Ergebnisse neuerer Präzisionsmessungen der spezifischen Wärme der wichtigsten Gase bei Zimmertemperatur findet sich im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 430f. Leipzig 1929.

[2]) Recht lehrreich ist in diesem Zusammenhang eine von Cragoe (Refr. Eng. **12**, 136. 1925) angegebene Tabelle, in der für Ammoniak $\varkappa$-Werte einander gegenübergestellt sind, die einerseits aus den von Osborne, Stimson, Sligh und Cragoe ausgeführten Präzisionsmessungen für c_p erhalten, andererseits aus Originaldaten älterer Schallgeschwindigkeitsmessungen (unter Verwendung exakter Korrektionen für die Abweichungen vom idealen Gaszustand) neu berechnet wurden. Die Unterschiede der nach beiden Methoden gewonnenen $\varkappa$-Werte liegen in der Regel unter 0·5%, während die von den Autoren selbst angegebenen $\varkappa$-Werte (und in höherem Masse noch die c_p-Werte) eine erheblich grössere Streuung zeigen.

gegebenen Koeffizienten der für die (wahren) Molwärmen bei hohen Temperaturen verwendbaren empirischen Formel

$$c_p = a + b\,T + c\,T^2 \qquad (1)$$

für die Gase Luft (Stickstoff), Kohlensäure und Wasserdampf angeführt sind, und die gleichzeitig die auf diese Weise zu berechnenden c_p-Werte bei 1273° abs. enthält.

Tabelle 1. Koeffizienten zur Berechnung der Molwärme c_p einiger Gase nach verschiedenen Autoren nach Gleichung (1) (etwa im Intervall 0° bis 1200° C verwendbar).

Gas	Autor	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	c_p bei 1000° C
Luft, Stickstoff[5]	[1]	6·5	+ 1·0	—	7·77
	[2]	6·5	+ 0·9	—	7·65
	[3]	6·79	+ 0·55	—	7·49
	[4]	6·857	+ 0·276	+ 0·063	7·30
Kohlensäure	[1]	7·0	+ 0·71	— 1·86	13·0
	[2]	7·70	+ 5·30	— 0·83	13·2
	[3]	4·52	+19·7	—17·6 *)	12·4
	[4]	7·686	+ 4·0	— 0·54	12·1
H_2O	[1]	8·81	— 1·9	+ 2·22	10·0
	[2]	8·22	+ 0·15	+ 1·34	10·55
	[3]	7·69	+ 1·66	—	9·82
	[4]	8·88	— 2·45	+ 2·34	9·8

*) Hierzu kommt noch ein kubisches Glied $+ 5{\cdot}34 \cdot 10^{-9}\,T^3$.

Wie man erkennt, sind die Unterschiede so gross, dass sie sogar bei technischen Berechnungen zuweilen störend ins Gewicht fallen müssen.

Zur Beseitigung der vorhandenen Unsicherheiten erscheint es nun zweckmässig, eine Formel heranzuziehen, die [im Gegensatz zu Gleichung (1)] eine theoretische Grundlage besitzt und deren Konstanten sich aus anderen physikalischen Daten herleiten lassen.

Bekanntlich zerfällt die auf unendlich kleinen Druck bzw. unendlich grosses Volumen reduzierte Molwärme ($c_{p\infty}$) in einen temperatur-

[1]) Lewis und Randall, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1128. 1912. [2]) Eastman, Technical Paper 445, Department of Commerce. Washington 1929. Die Angaben beruhen ausschliesslich auf älteren Messungen, an denen aber zum Teil grössere Korrektionen angebracht wurden. [3]) Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Wärmetabellen. Braunschweig 1919. [4]) Partington und Shilling, The Specific Heats of Gases. London 1924. [5]) Nach Lewis und Randall sowie Eastman gilt die angegebene Formel auch für die Gase CO, O_2, NO, HCl, HBr und HI.

unabhängigen Teil (c_{p0}) und einen temperaturabhängigen Teil (c_s), die sogenannte Schwingungswärme:

$$c_{p\infty} = c_{p0} + c_s. \quad (2)$$

Während nach den klassischen kinetischen Theorien c_{p0} bei zwei- und mehratomigen völlig gestreckten Molekeln (CO_2, N_2O, C_2H_4) der Wert $c_{p0} = \frac{7}{2}R$, bei den übrigen mehratomigen Molekeln $\frac{8}{2}R$ zu verwenden ist, liefert, wie zuerst Bjerrum (1911) zeigte, die Quantenlehre für die Schwingungswärme:

$$c_s = \sum \varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right) = R \sum \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2}. \quad (3)$$

Dabei ist die Summation über sämtliche oszillatorischen Freiheitsgrade zu erstrecken, deren Anzahl bei zweiatomigen Molekeln 1, bei beliebigen dreiatomigen 3[1]), bei z-atomigen $3z - 6$ beträgt. Θ, die sogenannte charakteristische Temperatur, steht im engsten Zusammenhang mit der Eigenfrequenz ν der betreffenden Schwingungen

$$\Theta = \frac{h \cdot \nu}{k} = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-12} \cdot \nu.$$

Die Grösse derselben lässt sich daher im Prinzip ohne weiteres aus spektroskopischen Daten herleiten; freilich bereitet es bei mehratomigen Gasen in der Regel eine gewisse Schwierigkeit, die verschiedenen optisch ermittelten ν-Werte den thermisch wirksamen Oszillationen richtig zuzuordnen. Ferner existieren neben den direkt spektroskopisch (etwa durch ultrarote Absorption) nachweisbaren Schwingungen noch optisch inaktive Frequenzen, doch hat sich neuerdings gezeigt, dass letztere sich mit Hilfe des Raman-Effektes recht gut bestimmen lassen[2]).

Eine Prüfung der Gleichung (3) an Hand des Beobachtungsmaterials führt nun zu folgendem Ergebnis: Bei einer Reihe von Gasen, bei denen sowohl einigermassen zuverlässige Werte für die Molwärme bei höheren Temperaturen vorliegen, als auch die ν- bzw. Θ-Werte gut bekannt sind, bestätigte sich Gleichung (3) recht befriedigend[3]). Besonders gut ist die Übereinstimmung bei Wasser-

[1]) Indessen erhält man bei gestreckten dreiatomigen Molekeln die Anzahl 4. [2]) Vgl. Rasetti, Nature **123**, 757. 1929. [3]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 443ff.

dampf, bei welchem einerseits die ausgezeichneten bis zu 550° C reichenden c_p-Messungen KNOBLAUCHS vorliegen, während die Zuordnung der optisch gut bekannten Eigenfrequenzen hier noch keine Schwierigkeiten macht.

Dagegen gelingt es merkwürdigerweise nicht, die Molwärme des Stickstoffs und Sauerstoffs mittels Gleichung (3) bei hohen Temperaturen wiederzugeben, wenn man die aus der Analyse von Bandenspektren sich ergebenden, allgemein als richtig angesehenen ν- bzw. Θ-Werte benutzt. Für den Grundzustand des Stickstoffs ergibt sich nämlich der Wert $\Theta = 3370°$ [1]), mit diesem erhält man aus Gleichung (3) bei 1273° $c_s = 1\cdot30$, $c_{p\infty} = 8\cdot26$ cal., einen Wert also, der erheblich höher liegt als die von sämtlichen, in Tabelle 1 angegebenen empirischen Formeln gelieferten.

Fast noch auffälliger ist die Diskrepanz beim Sauerstoff, für welchen Θ nach dem Bandenspektrum 2250° beträgt. Wenn auch die Angaben verschiedener Autoren, die Molwärme des Sauerstoffs sei bei hohen Temperaturen praktisch die gleiche wie beim Stickstoff, zweifellos unzutreffend ist, so liegen doch auch die höchsten bisher erhaltenen Daten von HOLBORN und AUSTIN [2]) noch erheblich tiefer, als die Angaben der Formel (3) (mit $\Theta = 2250$). Diese Autoren finden nämlich für die mittlere Molwärme zwischen 713° und 293° abs. $\overline{c_p} = 7\cdot16$ cal, zwischen 903° und 293°, $\overline{c_p} = 7\cdot36$ cal, während Gleichung (3) für das gleiche Intervall $\overline{c_p} = 7\cdot47$ und $7\cdot67$ cal ergibt. Nur bei Zimmertemperatur, wo freilich c_s sehr klein, also c_p nur wenig grösser als der klassische Wert ist, befinden sich die Ergebnisse einiger Autoren (z. B. diejenigen LUMMERS und PRINGSHEIMS) mit den Angaben der Formel (3) unter Verwendung des oben genannten Θ-Wertes im Einklang.

Die Ursachen der geschilderten Diskrepanz können ihren Grund haben 1. in einem prinzipiellen Versagen der Formel (3) in den fraglichen Fällen, 2. in der Ausserachtlassung irgendeines hier besonders ins Gewicht fallenden Korrektionsgliedes, 3. in einem Fehler bei der optischen Bestimmung der charakteristischen Temperatur, 4. in einem Fehler der gemessenen Molwärmen. Die Möglichkeiten 1 und 2 sind

[1]) Vgl. etwa die Zusammenstellung MECKES in Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**, 113 1929. Dort bedeutet die Grösse a'' die sogenannte Wellenzahl $\left(\frac{\nu}{c}\right)$ der oszillatorischen Eigenfrequenz im Grundzustand; es gilt also $\Theta = 1\cdot435\, a''$. [2]) HOLBORN und AUSTINS, Berl. Ber. **1905**, 175.

beim gegenwärtigen Stand der Forschung recht unwahrscheinlich, die Möglichkeit 3 käme vielleicht beim Stickstoff in Frage, indem hier die bandenspektroskopisch ermittelte Frequenz sich nicht auf den Grundzustand, sondern einen angeregten Zustand bezieht. Hierfür spricht die Tatsache, dass auf Grund des Bandenspektrums dem Grundzustand, d. h. demjenigen Zustand, für welchen $\Theta = 3320$ gilt, ein Trägheitsmoment von der Grösse $17{\cdot}6 \cdot 10^{-40}$ zugeschrieben werden muss, während RASETTI[1]) kürzlich aus dem RAMAN-Effekt $J = 13{\cdot}8 \cdot 10^{-40}$ erhielt.

Schliesslich ist auch die Wahrscheinlichkeit gering, dass die Messungen der Molwärmen gerade des N_2 und O_2 so fehlerhaft seien, als dass es möglich sei, sie für die fraglichen Unstimmigkeiten verantwortlich zu machen. Immerhin schien es zweckmässig, das Problem zunächst von dieser Seite aus in Angriff zu nehmen, also den Temperaturverlauf der wahren Molwärme dieser Gase so exakt wie möglich festzulegen, einmal um wirklich sicher zu sein, dass ein grösserer Fehler der bisherigen Messungen nicht in Frage kommt, weiterhin aber auch, um eine Entscheidung zwischen den übrigen Möglichkeiten anzubahnen, d. h. zu prüfen, ob sich die Messungen im gesamten Gebiet der Formel (3) anpassen lassen oder nicht. Sollte ersteres der Fall sein, würde offenbar von den genannten Möglichkeiten nur die dritte übrig bleiben.

Wenn somit auch die Gase O_2 und N_2 im Vordergrund des Interesses standen, so erschien es doch wünschenswert, auch von einer Reihe weiterer Gase die Temperaturkurve der wahren spezifischen Wärme, wenn angängig, genauer zu ermitteln als bisher, um zur Beseitigung der noch bestehenden Unsicherheiten beizutragen, und auf diese Weise Unterlagen für subtilere theoretische Fragen zu schaffen[2]), deren Inangriffnahme sich bisher noch nicht lohnte, da das experimentelle Material hierfür noch nicht ausreichend war.

---

[1]) RASETTI, Physical Review 34, 367. 1929. [2]) Streng genommen wird es z. B. erforderlich sein, bei der Berechnung der Schwingungswärme die Molekeln nicht als harmonische, sondern als anharmonische Oszillatoren anzusehen; Gleichung (2) bedarf auf diese Weise einer kleinen Modifikation, die übrigens, wie man leicht übersieht, sicherlich nicht ausreicht, um die beim N_2 und O_2 erhaltenen Abweichungen zu erklären.

2. Das Messverfahren.

a) Allgemeines.

Von den zahlreichen Methoden zur Messung spezifischer Wärmen der Gase kam zunächst nur eine solche in Frage, welche wahre spezifische Wärmen liefert. Wollte man zur Erzielung exakter Ergebnisse nicht gezwungen sein, mit relativ grossen Gasmengen zu arbeiten, wie etwa KNOBLAUCH und Mitarbeiter sowie JAKOB, so kam speziell für hohe Temperaturen eigentlich nur eine sogenannte indirekte Methode in Frage, welche auf der Messung einer adiabatischen Zustandsänderung beruht.

Am bequemsten unter diesen und daher speziell auch für hohe Temperaturen besonders geeignet erscheint nun von vornherein die Bestimmung auf Grund einer Messung der Schallgeschwindigkeit, ein Verfahren, das in diesem Gebiet in der Tat bereits häufig Anwendung gefunden hat[1]). Doch sind insgesamt (abgesehen von wenigen Ausnahmen) die mit ihm erzielten Ergebnisse meist nicht allzu vertrauenerweckend; z. B. liegen die neuerdings sowohl von PARTINGTON und SHILLING, sowie von DIXON erhaltenen Zahlen zweifellos fast durchweg erheblich tiefer, als die nach anderen Methoden gewonnenen (vgl. hierzu Tabelle 1).

Von den übrigbleibenden Verfahren war nun das LUMMER-PRINGSHEIMsche weitaus das aussichtsvollste, bei welchem man bei einer adiabatischen Expansion die Druckänderung und die Temperaturänderung misst, und welches auf der thermodynamischen Gleichung:

$$c_p dT = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \tag{4}$$

beruht. Die Vorteile dieser Methode gegenüber anderen verwandten Verfahren (CLÉMENT und DÉSORMES) sind an anderer Stelle eingehend dargelegt worden[2]); übrigens spricht auch allein schon die Tatsache sehr zu ihren Gunsten, dass sie gerade in neuerer Zeit immer mehr in Aufnahme gekommen ist.

Es bestand nun zunächst die Aufgabe, das Verfahren so zu gestalten, dass es bei hohen Temperaturen brauchbare Ergebnisse liefert[3]). Die wichtigste Vorbedingung hierzu besteht in der Möglich-

[1]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 424f. [2]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 409f. [3]) Ein Versuch mittels des Verfahrens Messungen bei hohen Temperaturen auszuführen, ist bereits von HÖHNE (Diss., Breslau 1913) gemacht worden, doch gelang es damals noch nicht, brauchbare Ergebnisse zu erhalten.

keit, im Gegensatz zu der ursprünglichen Anordnung Lummers und Pringsheims, mit relativ kleinen Versuchsgefässen zu arbeiten, was durch die Untersuchungen Mercers und insbesondere von Brinkworths gezeigt wurde. Doch erwies es sich als nötig, an der Anordnung dieser Autoren noch einige Änderungen anzubringen; dieselben mögen zum Teil geringfügig erscheinen, doch machten wir die Erfahrung, dass nur dann Ergebnisse von der erstrebten Genauigkeit (möglichst 2 bis $3^0/_{00}$) zu erhalten waren, wenn wirklich sämtliche kleineren Störungen und Fehlerquellen sorgfältig beachtet und ausgeschaltet wurden. Die wichtigste von uns getroffene Massnahme bestand darin, dass bei der elektrischen Temperaturmessung in der Wheatstoneschen Brückenanordnung ein grosses Edelmannsches Saitengalvanometer Verwendung fand, dessen Ausschläge (in der Nähe der Nullage) photographisch registriert wurden. Die Empfindlichkeit dieses Instruments war gross genug, um bei der Temperaturmessung des Gases noch relativ dünne Drähte (von 6 bis 8 μ) verwenden und dabei mit so geringen Stromstärken in der Brücke arbeiten zu können, dass keinerlei Überhitzung des Messdrahtes eintrat. Das kleine Modell des Edelmannschen Saitengalvanometers, das schon früher gelegentlich bei der Lummer-Pringsheimschen Methode benutzt wurde, erwies sich nicht als ausreichend, da, um mit einem solchen hinreichend grosse Ausschläge zu erhalten, der Messdraht ein wenig überhitzt werden musste, was aber, wie wir fanden, stets zu Störungen Anlass gab und daher die Erzielung wirklich exakter Ergebnisse unmöglich machte. Die photographische Registrierung erwies sich im Laufe der Untersuchung als sehr zweckmässig, da sich auf diese Weise in jedem Falle aus der ganzen Art der Aufzeichnung gut erkennen liess, ob ein Versuch störungsfrei abgelaufen war oder nicht.

b) Das Versuchsgefäss nebst Zubehör.

Einen Überblick über die gesamte von uns benutzte Versuchsanordnung bietet Fig. 1. Auf derselben bedeutet A das mit dem Versuchsgas (durch ein Phosphorpentoxydrohr B von C her) zu füllende Messgefäss, D einen etwa 14 Liter fassenden Thermostaten, der aussen mit einer wärmeisolierenden Schicht (Kieselgur) umgeben und mit einem hochsiedenden Öl gefüllt war. Letzteres konnte durch die Rührvorrichtung R zu einer kräftigen Zirkulation gebracht und durch eine Heizwicklung H elektrisch erwärmt werden. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines bis zum Meniscus eintauchenden

Präzisionsquecksilberthermometers *T*. Zur Messung des vor dem Versuch einzustellenden Überdruckes gegen Atmosphärendruck diente das Quecksilbermanometer *M*. Der plötzliche Austritt des Gases und damit seine adiabatische Expansion wurden bewirkt durch ein elektromagnetisch (mittels eines Fallgewichtes) zu bewirkendes Öffnen der Schlauchklemme *F*.

Auf Fig. 2 ist die Gestalt des etwa 2 Liter fassenden[1]), aus Glas hergestellten Messgefässes noch einmal vergrössert dargestellt. Wie ersichtlich, erfolgt das Ausströmen bei der Expansion von verschie-

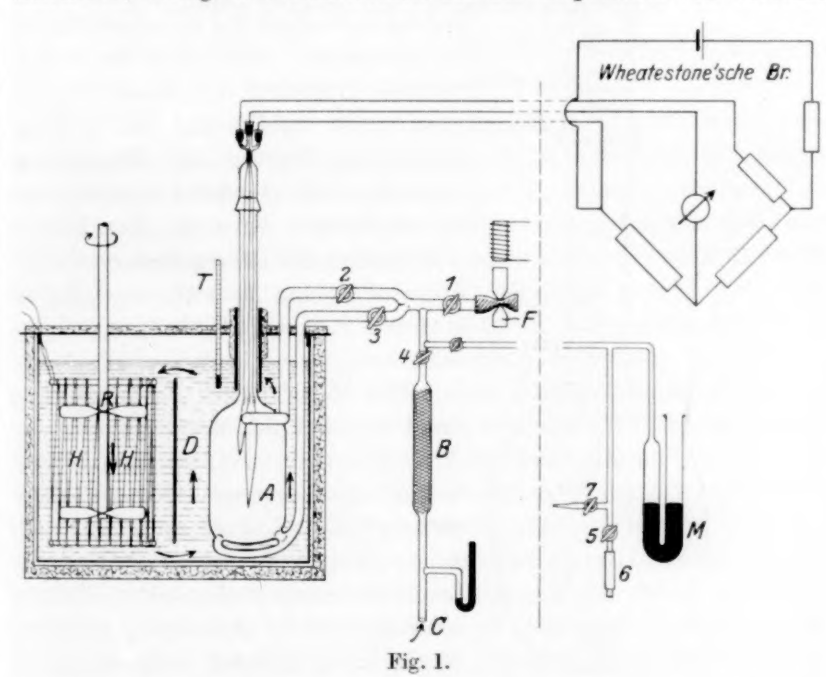


Fig. 1.

denen Stellen des Messgefässes aus. Diese Massnahme erwies sich als notwendig oder wenigstens als zweckmässig, um bei der Expansion innerhalb des Messgefässes eine möglichst gleichmässige, nach aussen gerichtete Strömung zu erzielen. Liess man das Gas nur am oberen Ende des Messgefässes ausströmen, so bestand die Gefahr des Auftretens einer Konvektionsströmung, wie sie auf Fig. 2 durch die gebogenen Pfeile angedeutet ist; eine solche bewirkte aber, dass an den

[1]) Versuche mit noch kleineren Gefässen führten in der Regel nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Messdraht eventuell Gasmengen gelangten, die sich zuvor in der Nähe der Gefässwand befanden, also nicht die richtige, für die Messung in Frage kommende Temperatur besassen. Durch die Hähne 2 und 3 (Fig. 1) konnte das Verhältnis der oben und unten abströmenden Gasmengen beliebig geändert und schliesslich auf ein Optimum eingestellt werden, für welches eine möglichst lange Dauer der Temperaturkonstanz im Innern des Gefässes das Kriterium bildete. Von Bedeutung war ferner die auf der Figur punktiert angedeutete Gestalt des mit einem Schliff *S* versehenen, von oben her eingeführten Trägers *G* der Messdrähte; da nämlich der Schliff und die Eintrittsstellen der Drähte auf Zimmertemperatur gehalten werden mussten, war es erforderlich, den nach oben führenden Ansatz des Messgefässes vollständig auszufüllen, da sich sonst höchst störende Konvektionsströmungen ausbildeten.

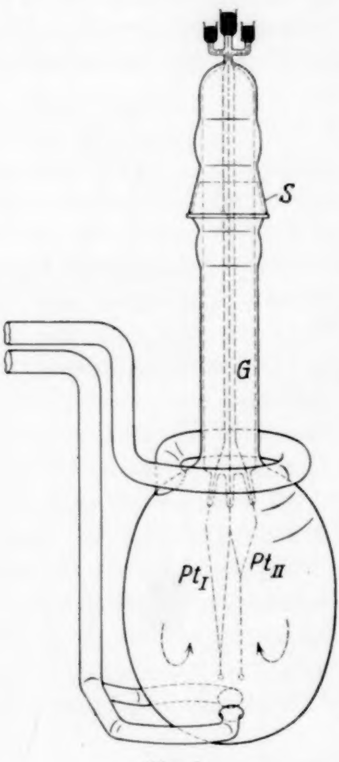


Fig. 2.

Das Manometer *M*, an welchem der Überdruck des Messgases über den Atmosphärendruck abgelesen wurde, bestand aus einem mit reinstem Quecksilber gefüllten U-Rohr von etwa 20 mm lichter Weite. Es war erschütterungsfrei auf einem verdunkelten Fensterbrett in der Nähe der photographischen Registriervorrichtung aufgestellt. An zwei senkrechten Führungsschienen konnte ein von hinten durch eine kleine elektrische Birne beleuchteter Papierstreifen von etwa 5 mm Höhe hinter die jeweils anvisierte Quecksilberkuppe gebracht werden. Auf diese Weise wurde eine nahezu völlig reflexfreie Ablesung ermöglicht. Ein Präzisionskathetometer gestattete den Quecksilberstand bequem auf $^1/_{50}$ mm genau abzulesen. Im allgemeinen wurde bei etwa drei bis vier aufeinander folgenden Versuchen mit genau der gleichen Druckdifferenz gearbeitet. Die Einstellung auf einen bestimmten Überdruck erfolgte in der Weise, dass man durch den zu einer fein aus-

gezogenen Spitze führenden Hahn 7 (Fig. 1) etwas Gas austreten liess, wenn der Überdruck etwas zu hoch war, während ein zu geringer Überdruck nach Öffnen des Hahnes 5 durch Zusammendrücken des Schlauchstückes 6 auf den richtigen Wert gebracht werden konnte. Der Atmosphärendruck wurde an einem mit Nonius versehenen Quecksilberbarometer auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen. Bei der meistens gewählten Druckdifferenz von 40 mm ergab die Ablesegenauigkeit von $^1/_{50}$ mm bei einem Versuch eine Fehlermöglichkeit von nur etwa $0{\cdot}5^0/_{00}$.

c) Die Messung der Temperaturdifferenzen.

α) Die Ermittlung (Registrierung) der Widerstandsänderungen des Messdrahtes.

Das bei den meisten Versuchen benötigte Widerstandsthermometer bestand aus zwei gegeneinander geschalteten, verschieden langen 8 μ-Wollastondrähten[1]), die, um ein Aufringeln zu verhindern, mit kleinen, oben in einen sehr feinen Haken endigenden Glasgewichten beschwert waren. Bei Vorversuchen wurde auch mit noch dünneren Drähten gearbeitet (2 und 4 μ), doch ist bei diesen einerseits die allzu grosse mechanische Empfindlichkeit störend, andererseits waren die mit ihnen erzielten Ergebnisse tatsächlich schlechter als mit 8 μ-Drähten. Das rührt offenbar daher, dass die Drähte erheblich kürzer gemacht werden mussten, infolgedessen befinden sie sich aber grossenteils in unmittelbarer Nähe der dickeren Zuführungsdrähte, die wohl weniger durch Leitung, als durch Konvektion Unregelmässigkeiten in den Temperaturangaben der Widerstandsdrähte bewirkten. Die thermische Trägheit der 8 μ-Drähte erwies sich als klein genug, so dass durch sie (wie wir durch besondere Versuche feststellten) keinerlei Störungen auftraten. Nachträglich zeigte sich sogar (in Übereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Autoren), dass man ohne Bedenken sogar noch merklich dickere, eventuell gezogene Drähte (bis zu etwa 20 μ) verwenden kann, denn ein wirklich brauchbarer Versuch verlangt ohnehin eine völlige Temperaturkonstanz des Gases von mindestens 1 Sekunde; diese Zeit reicht aber bei weitem aus, um einem 20 μ-Draht die Temperatur des umgebenden Gases praktisch vollständig aufzuzwingen, zumal letzteres ja während der Expansion mehr oder weniger kräftig bewegt wird.

[1]) Wollaston-Bleche, mit denen ebenfalls Versuche angestellt wurden, ergaben keine befriedigenden Ergebnisse.

Als schnellfolgendes Nullinstrument der Brückenanordnung gelangte, wie bereits erwähnt, ein grosses EDELMANNsches Saitengalvanometer zur Verwendung, welches bei etwa 1000facher Vergrösserung pro Millimeter Ausschlag auf dem Projektionsschirm eine Empfindlichkeit von 10^{-12} Amp. besitzt. Es war erschütterungsfrei auf einem direkt an einer starken Frontmauer angebrachten Sockel montiert. Eine elektrische Projektionslampe von etwa 500 Watt warf den Schatten der 4 μ starken und etwa 70 mm langen Goldsaite auf eine in 1 m Abstand vom Projektionsmikroskop befindliche Zentimeterskala, auf welcher derselbe entsprechend der etwa 1000fachen Vergrösserung etwa $^1/_2$ cm breit erschien. Ein mit Wasser gefüllter, vor dem Instrument in den Strahlengang gebrachter Trog, verhinderte eine übermässige Erwärmung der Saite. Der Magnet des Galvanometers wurde von einer 16-Volt-Leitung aus mit etwa 3·5 Amp. erregt.

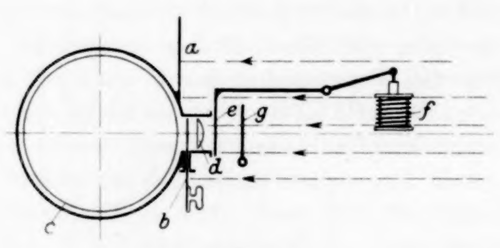


Fig. 3.

Unterhalb der Zentimeterskala a (Fig. 3) befand sich der Verschlussschieber b der Filmtrommel c, in welcher das etwa 12 cm breite, für künstliches Licht empfindliche Papier untergebracht war[1]). Eine Zylinderlinse d von etwa 13 mm Brennweite und 9 mm Höhe konzentrierte das Licht auf einen schmalen horizontalen Streifen der vorbeistreichenden Papieroberfläche. Vor der Trommelkassette war eine zweite Lichtklappe e vorgesehen, welche durch einen kleinen Elektromagneten f angehoben werden konnte. Drei gleich breite, nebeneinander angeordnete Blenden g ermöglichten es, jeweils nur ein Drittel der Filmbreite dem Licht der Projektionslampe auszusetzen. Da bei einem Versuch im allgemeinen schon nach einer halben Trommelumdrehung die Lichtklappe e geschlossen werden konnte, war es auf diese Weise bei einigem Geschick in der Einstellung des Galvanometer-

[1]) Bezogen von der Firma Palaphot G. m. b. H., Heilbronn.

fadens möglich, auf einer Kassettenfüllung sechs Aufnahmen unterzubringen.

Ein Nachteil des Saitengalvanometers besteht darin, dass dessen Empfindlichkeit sich schon durch geringfügige Erwärmung infolge des Magnetstromes u. dgl. merklich verändert. Es war daher erforderlich, bei jeder Messung einen Eichausschlag zu fixieren, welcher durch eine

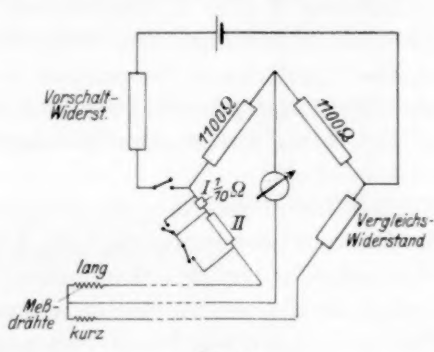


Fig. 4.

bestimmte Widerstandsänderung, z. B. $^1/_{10}$ Ohm, hervorgerufen wurde. Die insgesamt während eines Versuchs an der Wheatstoneschen Brücke vorzunehmenden Schaltungsänderungen ergeben sich aus Fig. 4, während Fig. 5 die durch diese bewirkten Galvanometerausschläge (Registrierungen) schematisch wiedergibt.

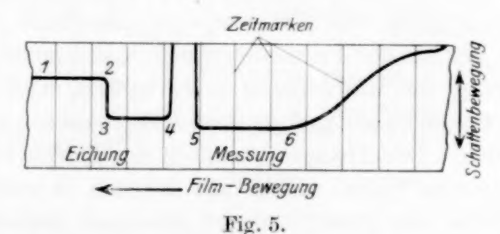


Fig. 5.

Kurz vor Beginn der Belichtung wird der Brückenstrom eingeschaltet. Der Faden befindet sich hierauf in der Stellung 1 (Fig. 5), die, da die Brücke vorher nahezu abkompensiert wurde, mit der Nullage fast zusammenfällt. Bald danach wird bei 2 ein vor dem Messdraht gelegener Widerstand I von $^1/_{10}$ Ohm kurzgeschlossen, worauf der Schatten den eben erwähnten Eichausschlag 2 bis 3 ausführt. Bei 4 auf dem Papierstreifen wird nun ein Widerstand II vor den

langen Messdraht geschaltet, der nahezu gleich der bei der nachfolgenden Expansion zu erwartenden Widerstandserniedrigung desselben ist. Infolge der grossen Empfindlichkeit schlägt der Faden hierbei weit aus dem Bilde heraus. Der Ausschlag würde — gleichmässige Empfindlichkeit über die ganze Skala vorausgesetzt — im Durchschnitt 300 bis 800 mm betragen. Nach der hierauf sofort durch Öffnen der Schlauchklemme *F* (Fig. 1) eingeleiteten Expansion wird die durch den Widerstand II hervorgerufene Widerstandserhöhung in dem Ast des Messdrahtes durch dessen Temperatur- bzw. Widerstandserniedrigung, wieder rückgängig gemacht, der Faden stellt sich nun bei richtiger Wahl von II bei 5, also etwa in nahezu gleicher Höhe wie das Kurvenstück 3—4 ein.

Solange die Temperatur in der Nähe des Messdrahtes sich nicht ändert, verläuft die Kurve wieder horizontal. Bei 6 macht sich dann der Einfluss der Wärmezufuhr von den Wandungen des Expansionsgefässes bemerkbar und die Temperaturwiderstandskurve steigt wieder an. Der nun folgende Kurventeil war für die Messung ohne Interesse. Bei einem grösseren Teil von Messungen wurden Zeitmarken mitphotographiert, welche dadurch hervorgerufen wurden, dass ein Metronom beim Hin- und Hergehen den Strahlengang periodisch unterbrach, wodurch auf dem Film jedesmal ein heller Querstreifen entstand.

Da abgesehen von den Schaltvorgängen an der Brücke noch das Öffnen und Schliessen der Klappe *b* und das Einleiten der Expansion durch Betätigung des Fallgewichtes innerhalb von ungefähr 5 Sekunden in bestimmter Reihenfolge bewerkstelligt werden musste, war es notwendig, die Einrichtung so zu treffen, dass sämtliche genannten Operationen zu genau festgelegten Zeitpunkten a u t o m a t i s c h ausgelöst wurden. Den Hauptbestandteil der hierzu benutzten Vorrichtung bildete eine Welle, welche mit der sich in stetiger Drehung befindlichen Achse der Papiertrommel gekuppelt werden konnte und 10 Kontakträdchen trug. Diese Kontakträdchen tauchten in bestimmter Reihenfolge in mit Quecksilber gefüllte Paraffinrillen ein und führten auf diese Weise sämtliche Schaltvorgänge aus. Nach Ablauf einer Umdrehung kuppelte sich diese Schaltwalze selbsttätig von der Trommelachse ab. Die Schaltvorgänge und ihre zeitliche Aufeinanderfolge sind aus Fig. 6 zu ersehen. Demnach wickeln sich die Vorgänge, nachdem die Schaltwalze eingekuppelt ist und dadurch in bestimmter Stellung mitgenommen wird, folgendermassen ab:

1. Einschalten des Messstromes (a) und Anheben der Lichtklappe L durch den Magneten A (b).

2. Der Eichwiderstand I von 0·1 Ohm wird kurz geschlossen (c).

3. Der vorher kurzgeschlossene Temperaturkompensationswiderstand II wird eingeschaltet (d).

4. Öffnen des Expansionsventils durch den Magneten M (e).

5. Öffnen des Messstromes und Schliessen der Lichtklappe L (a' bzw. b').

Öffnen und Schliessen des Kassettenschiebers (vgl. Fig. 3) bei Beginn bzw. Schluss des Versuchs wurden mit der Hand vorgenommen.

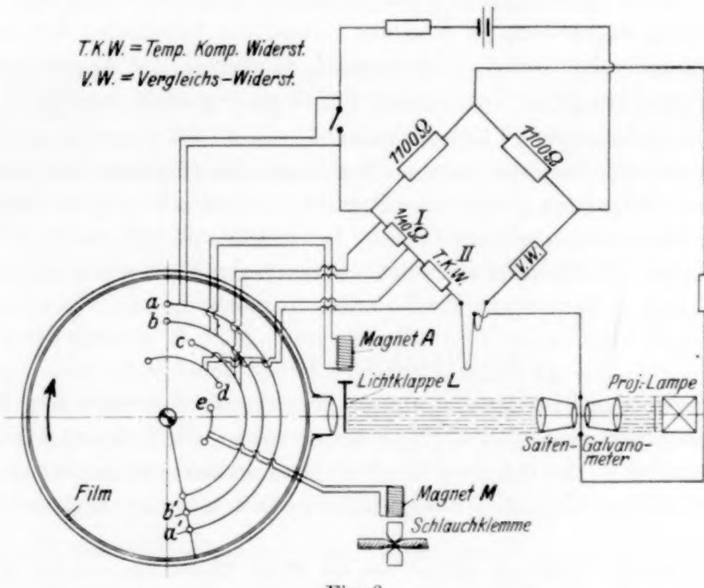


Fig. 6.

β) Der Temperaturkoeffizient des Messdrahtes.

Zur Umrechnung der registrierten Widerstandsänderungen des Thermometerdrahtes auf Temperaturänderungen bedurfte es einer genauen Kenntnis des Temperaturkoeffizienten desselben. Da sich herausstellte, dass dessen Ermittlung, wenigstens oberhalb Zimmertemperatur, durch Vergleich mit einem anderen Thermometer nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich war, entschlossen wir uns zur Anwendung eines Relativverfahrens, indem wir die Molwärme

des Argons[1]) und der Luft (trocken und kohlensäurefrei) als bekannt voraussetzten, so dass bei den mit diesen Gasen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuchen die wirkliche Temperaturänderung ΔT auf dem umgekehrten Wege, wie im Abschn. 2d angegeben (unter Berücksichtigung sämtlicher Korrektionen) berechnet werden konnte; ein Vergleich derselben mit der beobachteten Widerstandsänderung führte dann unmittelbar zu dem gesuchten Temperaturkoeffizienten. Dabei wurde für Argon der gastheoretische Wert $c_{p\infty} = c_{p0} = \frac{5}{2} R = 4 \cdot 965$ cal benutzt; bei Luft wurden die Angaben der Formel (3) für die Schwingungswärme c_s mit den weiter unten angegebenen Θ-Werten 3800° für Stickstoff und 2540° für Sauerstoff als richtig angesehen, so dass auf Grund des bekannten Mischungsverhältnisses der drei Gase Sauerstoff, Stickstoff und Argon die Molwärme $c_{p\infty}$ bei jeder Temperatur leicht zu ermitteln war[2]).

Die in der geschilderten Weise bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Einzelwerte für den Temperaturkoeffizienten des Drahtes wurden schliesslich graphisch in grossem Massstab aufgetragen. Die durch sie hindurch gelegte Gerade, bei welcher die Abweichungen der Einzelwerte ein Minimum erreichen, wurde dann als repräsentativ für den richtigen Temperaturkoeffizienten angesehen.

γ) Die Strahlungskorrektion.

Unter den bei der benutzten Anordnung herrschenden Bedingungen pflegt der Thermometerdraht bekanntlich nicht genau die Temperatur T_g des ihn umgebenden Gases anzuzeigen, sondern infolge der Strahlung eine Mitteltemperatur zwischen dieser und der Tem-

[1]) Dasselbe wurde uns gütigst von der Firma Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth durch Vermittlung der Herren Dr. Pollitzer und Karwat in grosser Reinheit zur Verfügung gestellt.

[2]) Die Heranziehung von Luft als Eichgas könnte zunächst als unzulässig erscheinen, da die benutzten Θ-Werte für O_2 auf eigenen Messungen beruhen. Selbstverständlich wurde in der Weise vorgegangen, dass die Messungen an O_2 wiederum zunächst an Argon angeschlossen wurden. Doch verkleinert sich der dieser Bestimmung eventuell anhaftende Fehler bei der Umrechnung auf Luft auf den fünften Teil. Was den Stickstoff anlangt, so ist hier c_s bis 200° auf alle Fälle noch sehr klein, so dass es möglich war, den bei hohen Temperaturen von anderen Autoren wenn auch mit nicht allzu grosser Genauigkeit ermittelten Θ-Wert zu benutzen. Insgesamt sind die Lufteichungen auf diese Weise von den Argoneichungen weitgehend, wenn auch nicht vollständig, unabhängig.

peratur T_w der Gefässwand; freilich liegt im allgemeinen die gemessene Temperatur T_D der ersteren sehr viel näher als der letzteren. Immerhin ist die Anbringung einer entsprechenden Korrektion unerlässlich. Offenbar hat man ganz allgemein zu setzen:

$$A(T_w - T_D) = B(T_D - T_g). \tag{12}$$

Wenn A die bei der Temperaturdifferenz 1 von der Wand auf den Draht, B die unter der gleichen Bedingung von dem Draht auf das Gas übergehende Wärmemenge bedeutet. Da $T_w - T_D$ der beobachteten Temperaturdifferenz ΔT gleich zu setzen ist, kann man die an T_D anzubringende Korrektion ohne weiteres berechnen, wenn die Grössen A und B ermittelt werden, was ohne Schwierigkeiten und ohne besondere Voraussetzungen auf experimentellem Wege möglich ist.

Die Grösse A ergab sich aus einer Messung der durch eine elektrische Heizung $Q_1 = A \cdot (T_D - T_w)$ erhaltenen Temperaturerhöhung im Hochvakuum. Zu diesem Zwecke wurde der Messkolben durch eine Quecksilberdiffusionspumpe und ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohleabsorptionsrohr bis zur Entladungsfreiheit evakuiert und die sich bei einer Messdrahtheizung durch eine bekannte elektrische Energie einstellende Temperaturerhöhung in üblicher Weise an der Widerstandsbrücke gemessen.

Die Konstante B wurde zunächst für Luft in analoger Weise bestimmt, indem eine bekannte elektrische Energie $Q_2 = B_L \cdot (T_D - T_g)$ dem in Luft unter Atmosphärendruck hängenden Messdraht zugeführt und ebenfalls die Temperaturerhöhung $(T_D - T_g)$ durch Widerstandsmessung bestimmt wurde.

Für ein Gas mit der Wärmeleitfähigkeit λ_g wurde der Faktor B_L für Luft (Wärmeleitfähigkeit λ_L) im Verhältnis $\frac{\lambda_g}{\lambda_L}$ vergrössert, so dass die bei den Expansionsversuchen gemessene Temperaturdifferenz ΔT um den Betrag

$$T_D - T_g = \frac{A}{B} \cdot \frac{\lambda_L}{\lambda_g} (T_w - T_D) \simeq \frac{A}{B} \frac{\lambda_L}{\lambda_g} \Delta T$$

vergrössert werden musste.

Je blanker die Drahtoberfläche ist, um so kleiner wird A und damit die durch die Strahlung bedingte Korrektion. Ein Mass für den Grad der „Blankheit" ergibt der Emissionskoeffizient e_s, der sich aus der Stefan-Boltzmannschen Formel:

$$Q_1 = i^2 W = e_s \cdot \sigma \cdot O\,(T_D^4 - T_w^4) = 4\, e_s \cdot \sigma \cdot O \cdot T^3 (T_D - T_w)$$

ohne weiteres aus obigen Messergebnissen bestimmen lässt, $i^2 W$ bedeutet die elektrische Belastung, O die wirksame Oberfläche des Drahtes und $\sigma = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$ Watt/cm²/Grad⁴ die Konstante des STEFAN-BOLTZMANNschen Strahlungsgesetzes). Für den Platindraht ergab sich e_s zu 0·28, d. h. die anzubringende Strahlungskorrektion betrug etwa 28% derjenigen des schwarzen Körpers. Die „Blankheit" des Drahtes war demnach nicht sehr gross, was sich durch das Abätzverfahren erklären lässt, bei welchem die Oberfläche des Platins relativ rauh bleibt.

Bei höheren Temperaturen wächst der Einfluss der Strahlungskorrektion stark ($\sim T^3$) an. Für Luft betrug die Korrektion von c_p z. B. 0·3% bei Zimmertemperatur und 1·23% bei 207° C, für N_2O 0·4% bei 20° C und 1·8% bei 200° C.

Eine bei hohen Temperaturen zu beachtende Komplikation tritt indessen ein, sobald ein Gas gemessen wird, welches — wie z. B. CO_2 und N_2O — im ultraroten Spektralgebiet die Strahlung merklich absorbiert, so dass für T_w nicht ohne weiteres die Wandtemperatur, sondern eine zwischen dieser und T_g liegende Temperatur eingesetzt werden muss. Man übersieht unmittelbar, dass die Strahlungskorrektion auf diese Weise mehr oder weniger stark herabgesetzt wird, d. h. dass die voranstehend angegebenen Werte als Maximalwerte zu betrachten sind.

Da nun der Gesamtbetrag der letzteren bei hohen Temperaturen erheblich grösser ist, als die sonstigen dem Messverfahren anhaftenden Fehler, musste wenigstens der Versuch gemacht werden, über den Einfluss der Absorption der Wärmestrahlung innerhalb der in Frage kommenden Gase Klarheit zu erhalten.

Im Prinzip kann man die Strahlungskorrektion offenbar stets — gleichgültig ob das Gas absorbiert oder nicht — eliminieren, wenn man zwei Versuche mit verschiedenen Drähten anstellt, deren Emissionskoeffizienten verschieden, aber genau bekannt sind. Es ist dann lediglich erforderlich, die beiden bei den Versuchen unmittelbar erhaltenen ΔT-Werte als eine (lineare) Funktion des Emissionskoeffizienten darzustellen und auf das Emissionsvermögen O (völlige Blankheit) zu extrapolieren, da für letzteren Fall die Strahlungskorrektion gänzlich fortfällt. Indessen ist das Verfahren, insbesondere wegen der Schwierigkeit, den Temperaturkoeffizienten der Drähte wirklich genau zu ermitteln, nicht ohne weiteres durchführbar. Wir begnügten uns daher mit einigen möglichst sorgfältig ausgeführten Vergleichs-

versuchen an Luft und Kohlensäure, die bei etwa 430° unter Verwendung einmal eines blanken Golddrahtes, das andere Mal eines Wollastondrahtes ausgeführt wurden. Wir gelangten auf diese Weise zu dem Ergebnis, dass der Einfluss der Absorption, wenigstens bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen nicht merklich ins Gewicht fällt und setzten daher stets die volle Strahlungskorrektion in Rechnung.

Die Einzelheiten der soeben erwähnten Versuche sind in folgender Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Vergleichsversuche mit einem Gold- und WOLLASTON-Draht.

	Nr.	Gas	Δp (mm)	p_2 (mm)	T_1	ΔW	ΔW reduziert auf Nr. 2	$\frac{\Delta W_{Luft}}{\Delta W_{CO_2}}$
Golddraht	1	Luft	43·80	743·0	428·6	0·3178	0·3123	1·435
	2	CO_2	43·04	743·0	428·7	0·2138	0·2178	
Platin-(WOLLASTON) draht	3	Luft	40·56	756·6	435·9	3·2385	3·440	1·443
	4	CO_2	41·00	756·6	438·6	2·2419	2·386	

Die unmittelbar erhaltenen Änderungen ΔW der beiden Messdrähte mussten zunächst auf genau die gleiche Temperatur-Druckdifferenz usw. reduziert werden[1]).

Aus der letzten Spalte ergibt sich, dass das Verhältnis der Widerstandsänderung ΔW und damit auch der Temperaturänderung ΔT für die Gase Luft und Kohlensäure verschieden gross sind. Setzt man die Strahlungskorrektion zunächst in vollem Betrag in Rechnung, so erhält man mit $e_s = 0{\cdot}28$ für den Wollastondraht, $e_s = 0{\cdot}131$ für den Golddraht:

Für den Golddraht

$$\frac{\Delta W_{Luft}}{\Delta W_{CO_2}} = \frac{\Delta W_{k\,Luft}(1 - 0{\cdot}0040)}{\Delta W_{k\,CO_2}(1 - 0{\cdot}0062)};$$

für den Wollastondraht

$$\frac{\Delta W_{Luft}}{\Delta W_{CO_2}} = \frac{\Delta W_{k\,Luft}(1 - 0{\cdot}0085)}{\Delta W_{k\,CO_2}(1 - 0{\cdot}0142)}.$$

Bildet man das Verhältnis beider Verhältnisse $\left(\frac{\text{Wollastondraht}}{\text{Golddraht}}\right)$, so heben sich die von der Strahlungskorrektion befreiten ΔW_k-Werte, die den wahren (korri-

[1]) Dies geschieht auf Grund von Gleichung (4) mittels der Formel:

$$\frac{\Delta W_2}{\Delta W_n} = \frac{T_2}{T_n}\,\frac{\Delta p_2 c_{pn}}{\Delta p_n c_{p_2}},$$

wobei der Index 2 sich auf den als Bezugsversuch benutzten Versuch Nr. 2, der Index n sich auf die sonstigen Versuche bezieht. Die Molwärme c_p der Luft wird im fraglichen Intervall als konstant angesehen, doch musste ihre Temperaturveränderlichkeit bei der Kohlensäure berücksichtigt werden.

gierten) Temperaturänderungen entsprechen, heraus. Es wäre hiernach der Wert 1·0035 zu erwarten, während man nach Tabelle 2 $\frac{1{\cdot}443}{1{\cdot}435} = 1{\cdot}0057$ erhält. Bereits bei Berücksichtigung der vollen Strahlungskorrektion ist somit der berechnete Wert kleiner als der direkt berechnete, doch liegen beide Zahlen (im Hinblick auf ihre Entstehung aus vier verschiedenen Einzelmessungen) noch durchaus innerhalb der Versuchsfehler. Hiernach liegt somit kein Anlass vor, bei Kohlensäure nur einen Bruchteil der Strahlungskorrektion in Rechnung zu stellen, obgleich die Versuchsergebnisse bei Berücksichtigung des durchschnittlichen Fehlers der Einzelmessungen mit einer Herabsetzung der Strahlungskorrektion um 20 bis 30% bei Kohlensäure noch vereinbar sind[1]).

d) Die Auswertung der unmittelbaren Versuchsergebnisse.

Um das Verfahren hinsichtlich der Genauigkeit der zu erzielenden Ergebnisse voll ausnutzen zu können, ist eine Integration der Grundgleichung (4) erforderlich. Dieselbe ist bekanntlich leicht ausführbar, falls man das zu untersuchende Gas als ideal ansehen kann; man gelangt dann zu der Formel:

$$c_p \ln \frac{T_1}{T_2} = R \ln \frac{p_1}{p_2}, \tag{4a}$$

wobei der Index 1 sich auf den Anfangs-, 2 auf den Endzustand bezieht.

In Wirklichkeit können indessen die Abweichungen von dem idealen Verhalten in der Regel nicht vernachlässigt werden. Man berücksichtigt dieselben allgemein in der Weise, dass man für die Zustandsgleichung

$$pV = n(RT + Bp) \tag{5}$$

und in dieser nach CALLENDAR

$$B = b - \frac{a'}{T^x} \tag{6}$$

setzt; die Konstanten b, a' und x sind aus Isothermenmessungen, d. h. durch möglichst exakte Bestimmungen der Grössen p, V und n bei verschiedenen Temperaturen und eine Auswertung der Gleichung (5) zu ermitteln. Bei den meisten von uns untersuchten Gasen sind ausreichende experimentelle Unterlagen hierfür vorhanden[2]). Dort, wo nur bei einer einzelnen Temperatur (0° C) exakte Angaben über die

---

[1]) Schätzt man die unmittelbaren Fehler der Einzelmessung (ΔW) auf 0·2% (vgl. S. 435), so ergibt sich für obiges Doppelverhältnis ein solcher von $\sqrt{4 \cdot 0{\cdot}2^2} = 0{\cdot}4$%; d. h. an Stelle von 1·0057 hätte man mit einiger Wahrscheinlichkeit auch 1·0017 finden können. Dieser Wert würde aber einer Verminderung der Strahlungskorrektion auf 75% ihres vollen Betrages entsprechen. [2]) Dieselben rühren hauptsächlich von HOLBORN und OTTO (Z. Physik **23**, 82. 1924) her.

Zustandsgleichung vorliegen (z. B. bei CH_4 und N_2O)[1]), mussten der Exponent x durch Schätzung gewonnen werden. Benutzt wurden folgende Werte: H_2: $x = 1\cdot 3$ [2]); N_2, O_2, CO, Ar, Luft: $x = 1\cdot 5$ [3]); CH_4: $x = 1\cdot 75$, CO_2, N_2O: $x = 2$ [4]).

Mit (6) erhält Gleichung (4) nunmehr die Gestalt:

$$c_p \frac{dT}{T} = R\frac{dp}{p} + \frac{x\cdot a'}{T^{x+1}}dp$$

bzw. nach einer kleinen Umformung:

$$T^x \frac{dT}{dp} = \frac{T^{x+1}\cdot R}{c_p\cdot p} + \frac{xa'}{c_p}. \tag{7}$$

Substituiert man nun

$$\frac{T^{x+1}}{p} = z \quad \text{bzw.} \quad dz = \frac{(x+1)T^x dT}{p} - \frac{T^{x+1}dp}{p},$$

so folgt

$$T^x \frac{dT}{dp} = \frac{p}{x+1}\left(\frac{dz}{dp} + \frac{z}{p}\right)$$

und Gleichung (7) geht über in

$$\frac{p}{x+1}\cdot\frac{dz}{dp} + \frac{z}{x+1} = \frac{z\cdot R}{c_p} + \frac{x\cdot a'}{c_p}$$

oder nach Trennung der Veränderlichen:

$$(x+1)\frac{dp}{p} = \frac{dz}{z\left[\frac{R}{c_p} - \frac{1}{x+1}\right] + \frac{x\cdot a'}{c_p}}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dz}{z\left[\frac{R(x+1)-c_p}{c_p}\right] + \frac{x(x+1)\cdot a'}{c_p}} \tag{8}$$

oder

$$\frac{dp}{p} = \frac{dz}{z\cdot C + D}, \tag{8a}$$

wenn man zur bequemeren Schreibweise die aus Vergleich mit Formel (8) ersichtlichen Abkürzungen C und D einführt; es ist dies im vorliegenden Falle zulässig, da man innerhalb des relativ kleinen

---

[1]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Erg.-Bd., S. 161ff. [2]) BARTELS und EUCKEN, Z. physikal. Chem. **98**, 77. 1924. [3]) MÜLLER-POUILLET, 11. Aufl., Bd. III, 1, S. 326. [4]) Beim CO_2 gelangt man vom JOULE-THOMSON-Koeffizienten aus (vgl. Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. Hälfte, S. 514) ziemlich genau zu dem Wert $x = 2$, wenn man die Messungen F. E. KESTERS (Physical Review **21**, 260. 1905) verwendet.

Integrationsintervalls die Molwärme c_p als konstant ansehen kann. Die Integration der Gleichung (8a) ergibt

$$[\ln p]_2^1 = \frac{1}{C}[\ln(z \cdot C + D)]_2^1$$

bzw.

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{C}\ln\left[\frac{z_1 \cdot C + D}{z_2 \cdot C + D}\right] = \frac{1}{C}\ln\left[\frac{z_1 + \frac{C}{D}}{z_2 + \frac{C}{D}}\right]$$

oder nach Wiedereinführung der Ausdrücke für z, C und D schliesslich

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_p}{R(x+1) - c_p}\ln\left[\frac{\frac{T_1^{x+1}}{p_1} + \frac{x(x+1)\cdot a'}{R(x+1) - c_p}}{\frac{T_2^{x+1}}{p_2} + \frac{x(x+1)\cdot a'}{R(x+1) - c_p}}\right]. \qquad (9)$$

In diesem exakten Ausdruck, der innerhalb des Anwendungsbereiches der Gleichung (6) allgemein gültig ist, wird der Abweichung des Gases vom idealen Verhalten durch den Quotienten $\frac{C}{D}$ Rechnung getragen; vernachlässigt man dieses additive Glied, so geht Gleichung (9) in Gleichung (4a) über, da man dann unter den Logarithmus zufolge des Poissonschen Gesetzes $p = \text{const} \cdot T^{\frac{c_p}{R}}$ setzen kann.

Die Verwendung der Gleichung (9) ist nun etwas umständlich, da c_p in ihr implicite vorkommt: man muss durch Ausprobieren eines passenden Wertes c_p die rechte Seite gleich $\ln\frac{p_1}{p_2}$ zu machen suchen.

Zu einem erheblich bequemeren, wenn auch nicht völlig exakten Ausdruck gelangt man indessen, wenn man Gleichung (4) mittels (5) in der Form:

$$\frac{c_p\,dT}{1 + \frac{p}{R}\frac{dB}{dt}} = \frac{RT}{p}\,dp$$

bringt,

$$c_p' \equiv \frac{c_p}{1 + \frac{p}{R}\frac{dB}{dT}} \qquad (10)$$

setzt und letztere Grösse einfach in Gleichung (4a) an Stelle von c_p einsetzt. Falls die Zustandsgrössen T und p sich bei dem Versuch nur um einige Prozente ihres Absolutwertes ändern, liefert dieses zwar nicht völlig exakte Verfahren brauchbare Ergebnisse; in zweifelhaften

Fällen wird es sich empfehlen, das so erhaltene Resultat an Hand der exakten Formel (9) nachzuprüfen.

Zum Schluss wurden die c_p-Werte auf den bei unendlich kleinem Druck gültigen Wert $c_{p\infty}$ mittels der bekannten Formel[1]):

$$c_{p\infty} = c_p + T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\right)_V dp = c_p - x(x-1)\frac{a'\cdot p}{T^{x+1}} \tag{11}$$

umgerechnet.

e) Die Genauigkeit der Messungsergebnisse.

Die Exaktheit, mit der die Grössen p_2, Δp und T_1 bestimmt werden konnten, ist lediglich durch die Empfindlichkeit der verwendeten Messinstrumente bedingt. Systematische Fehler sind bei diesen Messungen in merklichem Umfange nicht zu erwarten. Alle drei Bestimmungsgrössen dürften auf $0{\cdot}5^0/_{00}$ genau gemessen sein. Die relative Genauigkeit der Bestimmung der Widerstandsänderung ΔW mittels des empfindlichen Saitengalvanometers ist zwar bei einer Ablesegenauigkeit auf dem Film von 0·5 mm und einem Gesamtausschlag von etwa 500 bis 800 mm auf etwa $1^0/_{00}$ zu veranschlagen. Indessen wird man infolge kleiner Störungen, die sich in geringfügigen Schwankungen des horizontalen, für die Messungen entscheidenden Teils der Registrierkurven äussern, praktisch mit einem etwas grösseren Fehler zu rechnen haben. Ein gutes Mass für die Grösse derselben bilden die Abweichungen der einzelnen mit Argon und Luft erhaltenen Eichpunkte für den Temperaturkoeffizienten des Messdrahtes von der mittleren Kurve. Dieselben betragen im Durchschnitt 0·25% [2]).

Eine Vergrösserung dieses den eigentlichen Messdaten anhaftenden Fehlers tritt nun zunächst durch die Strahlungskorrektion ein. Schreibt man denselben entsprechend den Ausführungen des vorangehenden Abschnitts eine Genauigkeit von ± 25% zu, so resultiert ein zusätzlicher Fehler, der im ungünstigsten Falle (beim CO_2 und N_2O bei hohen Temperaturen) auf ± 0·5% einzuschätzen ist. Weiterhin muss man damit rechnen, dass die benutzten Daten für den zweiten Virialkoeffizienten nicht völlig exakt sind. Es ist anzunehmen, dass

[1]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 466f. Leipzig 1929.
[2]) Die Einzelwerte dieser Abweichungen sind den letzten Spalten der Tabelle 3 bei den mit Argon und Luft angestellten Versuchen zu entnehmen, da die Ausrechnung der beobachteten c_{p_0}-Werte mit den ausgeglichenen Werten des Temperaturkoeffizienten erfolgte.

Tabelle 3. Ergeb[...]

Gas	T° (Mittel)	p_2 (mm)	Δp (mm)	Zahl der Einzelmessungen	Δw (Ω)	ΔT (°)	Strahlungskorrektion in Prozent
Argon Ar[1]	291·0	754·1	40·16	3	3·1826	5·996	0·40
	383·1	761·0	39·78	2	4·066	7·760	0·88
	475·3	761·0	41·46	3	5·135	9·928	1·68
Luft	271·2	752·6	40·95	1	2·193	4·121	0·26
	292·7	756·4	50·34	3	2·846	5·364	0·29
	384·0	761·0	41·24	3	3·007	5·740	0·60
	431·1	747·8	39·84	1	3·262	6·268	0·88
	476·5	761·0	41·16	3	3·6207	7·002	1·20
	480·2	754·5	39·94	1	3·572	6·913	1·24
Sauerstoff O_2[2]	302·6	758·5	40·40	3	2·366	4·465	0·29
	381·2	749·9	40·54	3	2·936	5·602	0·59
	478·9	754·5	40·00	2	3·489	6·500	1·18
Stickstoff N_2[3]	304·6	758·2	40·28	3	2·390	4·511	0·29
	384·2	755·0	41·02	3	3·027	5·778	0·60
	476·9	749·0	40·90	3	3·680	7·231	1·21
Kohlenoxyd CO[4]	297·4	760·0	41·22	2	2·378	4·48	0·32
	386·3	760·0	41·42	2	3·027	5·781	0·65
	480·3	760·0	40·12	3	3·540	6·851	1·34
Kohlendioxyd CO_2[5]	271·5	752·6	41·06	1	1·790	3·363	0·41
	292·9	755·6	41·08	3	1·866	3·517	0·45
	358·4	746·5	39·98	1	2·036	3·87	1·05
	428·2	746·5	40·08	1	2·24	4·30	1·41
	430·8	755·6	41·24	3	2·295	4·41	1·42
	431·4	747·8	40·52	1	2·261	4·34	1·43
	487·7	755·6	43·06	3	2·545	4·93	2·30
Stickoxydul N_2O[6]	271·7	754·6	40·38	1	1·678	3·15	0·37
	287·5	748·0	41·31	3	1·785	3·36	0·41
	389·6	748·0	41·88	3	2·185	4·17	1·00
Methan CH_4[6]	297·7	755·5	41·20	3	1·943	3·66	0·23
	397·9	755·5	42·34	3	2·221	4·24	0·67
	481·2	755·5	41·22	2	2·317	4·48	1·05

hierdurch im ungünstigsten Falle (CO_2 und N_2O bei tiefen Temperaturen) gleichfalls ein Fehler von $\pm$ 0·5% (bezogen auf $c_{p\infty}$) möglich ist.

Wenn es sich also darum handelt, die Beobachtungsergebnisse durch Formeln wiederzugeben, so ist zu verlangen, dass der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen die an-

[1]) Von der Firma Lindes Eismaschinen (vgl. S. 428) in grosser Reinheit geliefert. [2]) Elektrolytisch entwickelt; mittels eines Platinkatalysators vom H_2 befreit. [3]) Aus einer Bombe, praktisch rein. [4]) Verunreinigung gering: 98·7% CO, 0·2% CO_2, 0·8% N_2, 0·3% CH_4. [5]) Mit Kalilauge auf Verunreinigungen (Luft und dergleichen) untersucht, keine Beimengungen gefunden. [6]) Aus einer Bombe, durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt.

Ergebnisse der Messungen.

Strahlungs-korrektion in Proz.	c'_p	c_p (bei 1 Atm.)	$c_{p\infty}$ (beob.)	$c_{p\infty}$ (theor.)		Δ in Proz. $\left(c_{p\infty\,\text{beob.}} - c_{p\infty\,\text{theor.}}\right)$	
0·40	4·987	5·000	4·985			+ 0·42	
0·88	4·951	4·958	4·947	4·964		— 0·34	
1·68	4·954	4·959	4·953			— 0·22	
0·26	6·904	6·925	6·909	6·936		— 0·39	
0·29	6·958	6·978	6·964	6·938		+ 0·37	
0·60	6·968	6·977	6·967	6·968		— 0·01	
0·88	7·020	7·015	7·007	6·995		+ 0·17	
1·20	7·046	7·052	7·046	7·031		+ 0·21	
1·24	7·039	7·044	7·038	7·034		+ 0·06	
0·29	6·969	6·989	6·974	6·981		— 0·10	
0·59	7·076	7·087	7·086	7·063		+ 0·32	
1·18	7·204	7·210	7·204	7·232		— 0·39	
0·29	6·922	6·940	6·926	6·951		— 0·36	
0·60	6·943	6·953	6·943	6·960		— 0·25	
1·21	6·975	6·982	6·976	6·993		— 0·25	
0·32	6·948	6·981	6·964	6·957		+ 0·10	
0·65	6·992	7·005	6·992	6·992		0·0	
1·34	7·073	7·080	7·073	7·078		— 0·07	
				I	II	I	II
0·41	8·494	8·624	8·511	8·592	8·533	— 0·94	— 0·26
0·45	8·736	8·854	8·774	8·845	8·788	— 0·80	— 0·16
1·05	9·485	9·560	9·528	9·550	9·520	— 0·23	+ 0·08
1·41	10·175	10·218	10·192	10·180	10·195	+ 0·12	— 0·03
1·42	10·146	10·193	10·169	10·20	10·220	— 0·30	— 0·50
1·43	10·188	10·235	10·210	10·21	10·223	0·0	— 0·13
2·30	10·684	10·718	10·701	10·645	10·688	+ 0·53	+ 0·12
0·37	8·891	9·034	8·910	8·895		+ 0·17	
0·41	9·096	9·223	9·149	9·083		+ 0·73	
1·00	10·010	10·068	10·034	10·070		— 0·36	
0·23	8·550	8·610	8·570	8·592		— 0·26	
0·67	10·071	10·102	10·085	9·930		+ 1·56	
1·05	11·198	11·225	11·202	11·291		— 0·81	

gegebenen Fehlergrössen im allgemeinen (abgesehen von vereinzelten offenbar durch zufällige „grobe“ Fehler entstellten Messpunkten) nicht übersteigt.

3. Ergebnisse.

Die von uns erhaltenen Ergebnisse (meistens Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. In dieselbe sind auch die mit Argon und Luft ausgeführten Messungen aufgenommen, obgleich diese, wie oben erwähnt, zur Eichung des Wollastondrahtes dienten, also keine selbständigen Bestimmungen der Molwärme darstellen.

Die von uns ermittelten $c_{p\infty}$-Werte, deren Bestimmung das eigentliche Ziel der Untersuchung bildete, sind in der drittletzten Spalte der Tabelle angegeben, sowie auch den Fig. 7 und 8 zu entnehmen; während die mittels der Planck-Einsteinschen Formel (3) berechneten Zahlen in der vorletzten Spalte der Tabelle wiedergegeben und auf den Figuren durch ausgezogene oder punktierte Kurven zur Anschauung gebracht sind.

Bei der Berechnung der zweiatomigen Gase wurden zunächst die S. 417 angegebenen a''-Werte (Wellenzahlen der Eigenfrequenz) bzw. charakteristischen Temperaturen Θ benutzt, ausserdem für Kohlenoxyd der bandenspektroskopische Wert a'': 2150 cm^{-1}, $\Theta = 3090°$.

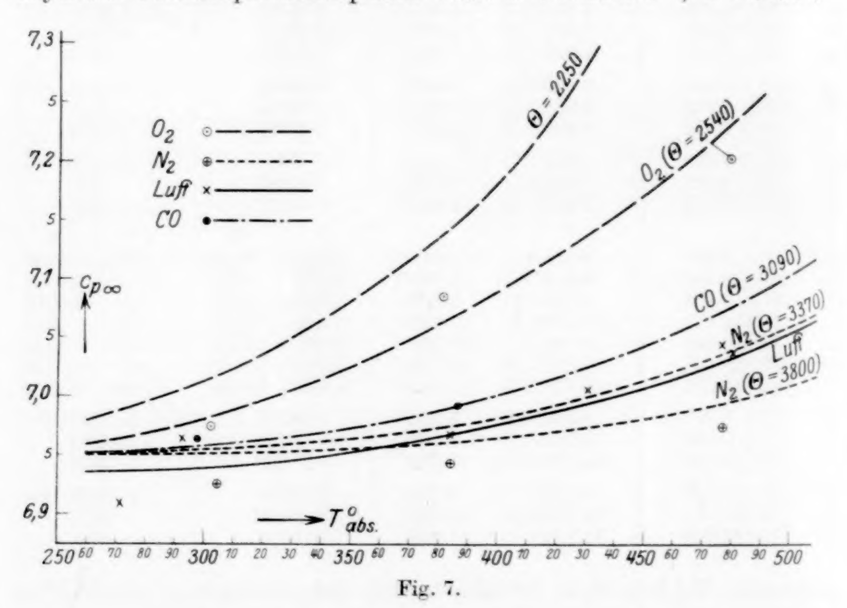


Fig. 7.

Es ergibt sich, dass die $c_{p\infty}$-Werte beim Kohlenoxyd auf diese Weise recht befriedigend wiederzugeben sind, dagegen treten beim Stickstoff und Sauerstoff in voller Übereinstimmung mit dem oben hervorgehobenen Resultat früherer Untersuchungen Abweichungen auf, die zweifellos ausserhalb des Bereichs der Versuchsfehler liegen.

Dagegen sind unsere Ergebnisse beim Stickstoff mit den Angaben der Gleichung (3) noch vereinbar, wenn man den Θ-Wert 3800

benutzt, mit dem sich die bei höheren Temperaturen von STEVENS ermittelten wahren spezifischen Wärmen und die mit Hilfe von Explosionsversuchen erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen befriedigend darstellen lassen[1]).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Sauerstoff. Unsere Beobachtungen erfordern einen Θ-Wert von etwa 2540. Aus den oben erwähnten Messungen der mittleren spezifischen Wärme, die in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von HOLBORN und AUSTIN ausgeführt wurden, ergibt sich zwar ein merklich höherer Θ-Wert (von 2900°), als aus unseren Messungen, doch liegen auch bei Stickstoff und Wasserdampf die Ergebnisse der Reichsanstalt, z. B. von HOLBORN und HENNING[2]), bei höherer Temperatur ausgeführten Messungen merklich tiefer als diejenigen von STEVENS und KNOBLAUCH, so dass an ihnen wahrscheinlich eine Korrektion anzubringen ist[3]), wodurch man dann beim Sauerstoff zu einem Ergebnis gelangen würde, welches mit dem unsrigen ($\Theta = 2540$) durchaus vereinbar ist.

Bemerkenswert ist, dass der zur Wiedergabe der Molwärme erforderliche Θ-Wert gegenüber den optisch ermittelten beider Gasen (Sauerstoff und Stickstoff) genau den gleichen prozentualen Unterschied zeigt (13%).

Was nun die mehratomigen Gase anlangt, so geschah die Berechnung der Molwärme des CO_2 und N_2O entsprechend der völlig gestreckten Gestalt ihrer Molekeln nach der Formel:

$$c_p = \frac{7}{2} R + 2\varphi\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\Theta_3}{T}\right),$$

in welcher Θ_1 den beiden senkrecht zu der Molekelachse erfolgten Schwingungen des Zentralatoms, Θ_2 der symmetrischen (optisch inaktiven) Schwingung der beiden Aussenatome nach den Zentralatomen zu, Θ_3 die unsymmetrische Schwingung des Zentralatoms und der beiden Aussenatome gegeneinander entspricht[4]).

Speziell bei der Kohlensäure benutzten wir zunächst (I) die unmittelbar aus den ultraroten Spektralbeobachtungen hervorgegangenen Werte $\Theta_1 = 960°$, $\Theta_3 = 3280°$, während Θ_2 sich aus dem RAMAN-Effekt

[1]) Vgl. hierzu etwa das Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1. Hälfte, S. 434. [2]) HOLBORN und HENNING, Ann. Physik **18**, 739. 1905. **23**, 809. 1907. Vgl. auch die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt herausgegebenen Wärmetabellen. Braunschweig 1919. [3]) Dieselbe müsste etwa + 2% (bezogen auf c_p) betragen. [4]) Vgl. hierzu A. EUCKEN, Z. Physik **37**, 714. 1926.

ergibt und nach RASETTI[1]) 1830° beträgt. Die Übereinstimmung der so berechneten $c_{p\infty}$-Werte mit den Beobachtungsergebnissen ist zwar durchaus nicht unbefriedigend, doch kann man durch eine nicht allzu bedeutende Variation der Θ-Werte ($\Theta_1 = 990°$, $\Theta_2 = 1730°$, $\Theta_3 = 3200°$), wie die unter II angegebenen Zahlen bzw. Kurven zeigen, den Anschluss an die Beobachtungsergebnisse noch erheblich verbessern. Wir möchten indessen auf letzteren Befund keinen besonderen Wert legen[2]), da die namentlich bei tiefen Temperaturen hervortretenden Abweichungen der Beobachtungen der unter I angegebenen Daten

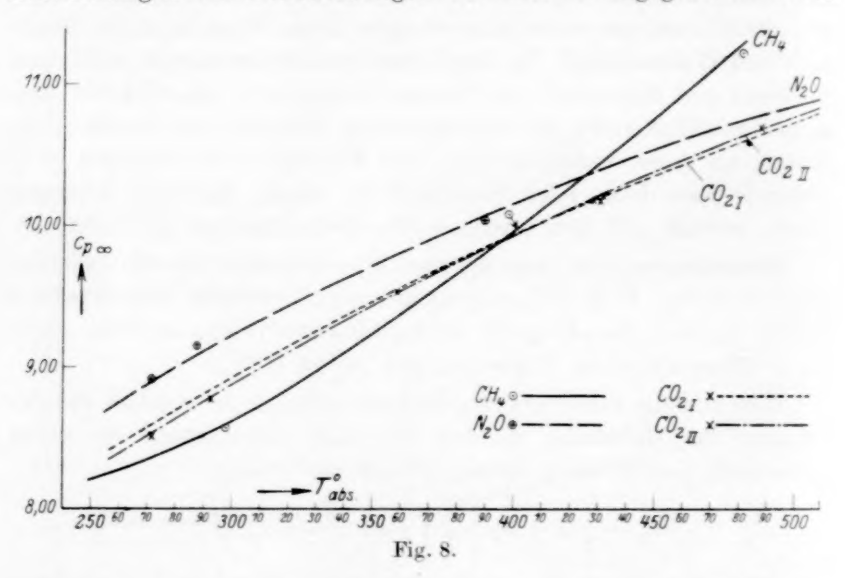


Fig. 8.

vielleicht darauf beruhen, dass die von uns benutzten Virialkoeffizienten B nicht völlig zutreffend sind.

Beim Stickoxydul sind die optischen Unterlagen für die molekularen Eigenfrequenzen unvollständig; insbesondere fehlen direkte Messungen der langwelligsten Schwingung (Θ_1), dieselben mussten daher empirisch durch Anpassung an die c_p-Messungen festgelegt werden. Dies war bereits von EUCKEN und DONATH[3]) unter Verwendung von c_p-Daten anderer Beobachter ausgeführt worden. Bemer-

[1]) RASETTI, Nature 123, 757. 1929. [2]) Bemerkenswert ist immerhin, dass der Θ_2-Wert 1730 fast genau der von A. EUCKEN (loc. cit.) rechnerisch ermittelten Frequenz der inaktiven Schwingung entspricht. [3]) EUCKEN und DONATH, Z. physikal. Chem. 124, 181. 1926.

kenswerterweise lassen sich unsere Beobachtungen mit den damaligen Θ-Werten ($\Theta_1 = 840$, $\Theta_2 = 1920$, $\Theta_3 = 3200$) ohne jede Änderung recht befriedigend wiedergeben.

Beim Methan schliesslich ist zwar das ultrarote Spektrum vollständig bekannt, doch bereitet die Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden zu den neun oszillatorischen Freiheitsgraden noch Schwierigkeiten. Wir begnügten uns daher in diesem Falle zu prüfen, wie weit die bereits von EUCKEN und FRIED[1]) benutzte halbempirische Formel

$$c_{p\infty} = \frac{8}{2} R + 6\varphi\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\varphi\left(\frac{4350}{T}\right)$$

unsere Beobachtungen wiederzugeben vermag. Es zeigt sich, dass vorläufig kein Anlass besteht, dieselbe abzuändern, und dass sie jedenfalls für praktische oder sonstige thermodynamische Berechnungen durchaus verwendbar ist.

[1]) EUCKEN und FRIED, Z. Physik **29**, 40. 1924.

Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen.

II. Die spezifische Wärme des Chlors zwischen — 30° und + 180° C.

Von

A. Eucken und **G. Hoffmann.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 29.)

An der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Apparatur wurden einige Änderungen angebracht (Druckmessung durch ein Quarzspiralmanometer, Ersatz der Wollastondrähte durch Platiniridium usw.), um sie zur Messung der spezifischen Wärme des Chlors geeignet zu machen (1). Der gefundene Temperaturverlauf der Schwingungswärme lässt sich recht befriedigend durch die PLANCK-EINSTEINsche Funktion unter Verwendung der optisch ermittelten intramolekularen Eigenfrequenz wiedergeben (2). Um den Temperaturverlauf des zweiten Virialkoeffizienten des Chlors, dessen Kenntnis für die exakte Auswertung der unmittelbaren Versuchsergebnisse erforderlich ist, hinreichend sicher angeben zu können, werden bei — 28° einige Dampfdichtemessungen ausgeführt (Anhang).

Der Befund der voranstehenden Arbeit von A. EUCKEN und K. v. LÜDE, dass sich die Schwingungswärme polarer Gase (CO, H_2O, CH_4, CO_2, N_2O) allem Anschein nach befriedigend durch die PLANCK-EINSTEINsche Funktion unter Verwendung der optisch ermittelten Θ-Werte berechnen lässt, während dies bei den unpolaren Gasen O_2 und N_2 sich nicht als möglich erwies, veranlasste uns, den Temperaturverlauf der Molwärme einer weiteren unpolaren Molekel möglichst genau zu untersuchen. Hierzu erwies sich das Chlor als besonders geeignet, da bei diesem der Hauptanstieg der Schwingungswärme in einem bequem zugänglichen Temperaturgebiet liegt, wo die Empfindlichkeit der c_s-T-Kurve gegenüber Fehlern von Θ besonders gross ist.

1. Apparatives zur Bestimmung der Molwärme.

Das gesamte Messverfahren, insbesondere die Registrierung der Angaben des Widerstandsthermometers war das gleiche, wie bei den in der vorangehenden Arbeit geschilderten Versuchen. Indessen bedingte die chemische Aggressivität des Chlors eine Anzahl von besonderen Massnahmen, bzw. von Änderungen an der sonstigen Apparatur, die im folgenden kurz beschrieben werden müssen.

Die vollkommen aus Glas bestehende Apparatur, mit der die Messungen an Chlor ausgeführt worden sind, ist auf der Fig. 1 skizziert.

Das Chlor wurde einer Stahlflasche S entnommen und durchströmte zunächst die mit Kaliumpermanganat gefüllte Waschflasche W und zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Trockenflaschen T; nach Passieren eines mit Glaswolle gefüllten Rohres V_1 wurde das Gas in der zweiten Glasvorlage V_2 vermittels eines Alkohol-Kohlensäureschneegemisches kondensiert (eine ursprünglich vorgesehene vorherige fraktionierte Destillation des flüssigen Chlors von V_1 nach V_2 erwies sich als unnötig); darauf wurde bei e abgeschmolzen. Mit

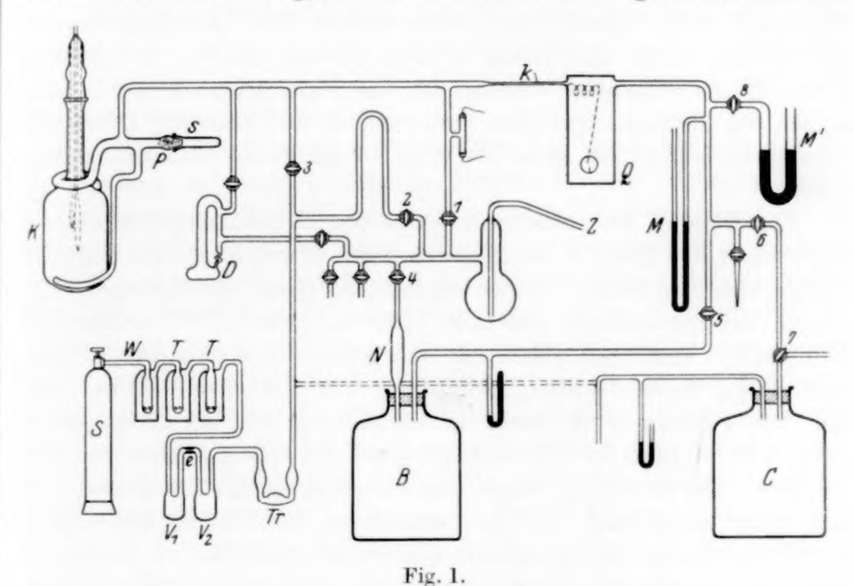


Fig. 1.

diesem kleinen Vorrat an flüssigem Chlor wurde dann je eine Versuchsreihe ausgeführt.

Die eigentliche Apparatur zur Messung der Molwärme bestand im wesentlichen aus dem Expansionsgefäss K, einem empfindlichen Quarzmanometer Q[1]), das als Nullinstrument diente und den Gasdruck

[1]) Dasselbe besass die Gestalt einer zylindrischen Spirale, wie sie besonders von BODENSTEIN benutzt wurde. Es war in einem zur Beobachtung mit planen Fenstern versehenen Metallzylindermantel eingeschlossen; der Ausschlag wurde mittels eines Mikroskops mit Okularmikrometer abgelesen und konnte auf etwa 0·1 mm ermittelt werden. Das Manometer stand direkt (ohne dazwischen liegenden Hahn) mit dem Expansionskolben in Verbindung; ein Teil der Leitung bestand aus Kapillarrohr k, um etwaige unvorhergesehene plötzliche Druckänderungen, gegen die das Quarzmanometer besonders empfindlich ist, abzudämpfen.

des Chlors auf das Quecksilbermanometer M bzw. M' übertrug, an welchem der anfängliche Überdruck gegenüber der Atmosphäre mittels eines Präzisionskathetometers abgelesen wurde.

Beim Füllen des Expansionskolbens K mit Chlor wurde dieser zunächst mittels einer bei Z angeschlossenen Wasserstrahlpumpe und sodann (indessen nur, wenn der Kolben K noch Luft enthielt) eventuell mittels der Quecksilberdampfstrahlpumpe D evakuiert. Da das Expansionsgefäss K ohne Hahn mit dem Quarzmanometer Q in Verbindung stand, musste der Aussenmantel des Quarzmanometers gleichzeitig (über den Hahn 5, den grossen Ballon B und den Hahn 4) mit evakuiert werden, so dass beim Auspumpen wie beim Füllen die Differenz zwischen dem inneren und äusseren Druck des Quarzmanometers nie mehr als etwa 15 bis 20 cm Quecksilbersäule betrug.

Die Füllung des zunächst evakuierten Expansionsgefässes K erfolgte über den Hahn 3, nachdem man den ersten Anteil des flüssigen Chlors über den Hahn 2 hatte wegdampfen lassen [die geringen möglichen Verunreinigungen von Luft, Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd sind noch gasförmig und gehen zuerst mit fort][1]), nach Schliessung dieses Hahnes; gleichzeitig wurde über den Hahn 6 und den Dreiweghahn 7 (letzterer in Verbindung mit der Atmosphäre) entsprechend Luft in den Aussenmantel des Quarzmanometers eingelassen. Der Kolben K wurde dann noch einige Male evakuiert und mit Chlor ausgespült; um zu verhindern, dass bei diesem wiederholten Auspumpen des gasgefüllten Kolbens etwa Chlor in den „Luftteil" der Apparatur (Aussenmantel des Quarzmanometers, Quecksilbermanometer M, gewöhnlich gefettete Hähne) gelangte, blieb jetzt Hahn 4 geschlossen und der Aussenmantel des Quarzmanometers wurde nur in das vorher hergestellte grosse Vorratsvakuum B hinein evakuiert, — zur Sicherheit befand sich hinter dem Hahn 4 ausserdem noch ein Rohr N mit Natronkalk.

Man erkennt, dass das in V_2 kondensierte reine Chlor auf seinem Wege in den Kolben K nur mit einem einzigen Hahn, dem Hahn 3, in Berührung kam; dieser, wie auch der Hahn 1, war ein Glashahn nach Greiner und Friedrichs[2]) mit schräger Durchbohrung und langem, sehr gut eingeschliffenem Kücken, der auch ohne Fettung

---

[1]) Vgl. Moser, Z. anorgan. Chem. **110**, 140. 1920. [2]) Greiner und Friedrichs, Z. analyt. Chem. **26**, 49. 1887.

fast genügend dicht hielt, der aber der Sicherheit wegen mit einer Mischung von festem Paraffin und Paraffinöl geschmiert wurde.

Das Expansionsgefäss war ähnlich konstruiert wie das in der vorangehenden Arbeit benutzte. Die Expansion erfolgte durch schnelles Abziehen des (ebenfalls mit Paraffin gefetteten) Schliffes *S*, doch erwies es sich hierbei als erforderlich, die Ausströmungsgeschwindigkeit durch Anbringung eines Pfropfens *P* aus Glaswolle im Ausströmungsrohr zu verlangsamen, da sonst, wie die Registrierungen des Widerstandsthermometers zeigten, eine langsam gedämpfte Schwingung auftrat, die eine genaue Ermittlung der gesuchten (dem Überdruck Δp entsprechenden) Widerstands- bzw. Temperaturänderung unmöglich machte.

Gewisse Schwierigkeiten verursachte die Auswahl eines für die Verwendung in Chlor geeigneten Metalls für das Widerstandsthermometer. Versuche mit reinem Platindraht ergaben, dass der Draht in Chlor selbst bei nicht allzu langer Einwirkung weitgehend zerstört und zerfressen wird; auch die anderen edleren Metalle werden von Chlor sämtlich stark angegriffen. Das einzige Material, welches gegen Chlor absolut widerstandsfähig ist, ist Iridium, indessen lassen sich aus diesem Metall so dünne Drähte, wie sie im Interesse einer sofortigen Einstellung des Thermometers auf die jeweilige Gastemperatur sein müssen (10 bis 20 μ) nicht herstellen. Es wurde deshalb mit Erfolg eine Legierung von Platin mit 20% Iridiumzusatz als Drahtmaterial ausprobiert, die von der Firma Heraeus, Hanau, direkt bis auf 15 μ ausgezogen wurde. Dieses Material erwies sich selbst bei längerer Einwirkung des Chlors bei Zimmertemperatur als genügend widerstandsfähig; es hatte indessen den Nachteil, dass der Temperaturkoeffizient seines spezifischen Widerstands etwa fünfmal kleiner als bei reinem Platin ist, wodurch naturgemäss die Empfindlichkeit der Messungen etwas herabgesetzt wurde. Die Zuleitungen zu den Messdrähten, soweit sie mit Chlor direkt in Berührung kamen, bestanden gleichfalls aus 20%igem Platin-Iridium (Drahtdurchmesser etwa 0·1 mm).

Bei den Versuchen stellte sich zunächst heraus, dass nur bei den tieferen Temperaturen (— 28° C, 0° C) der Temperaturkoeffizient α des elektrischen Widerstands des Messdrahtes während einer Versuchsreihe hinreichend konstant blieb, dass indessen bei höheren Temperaturen, bei denen ja die Reaktionsfähigkeit des Chlors stark zunimmt, Änderungen des Temperaturkoeffizienten des Thermometers innerhalb einer Versuchsreihe eintraten, die offenbar auf

eine Einwirkung des Chlors zurückzuführen sind und eine dauernde Kontrolle des Temperaturkoeffizienten erforderlich machten.

Diese Nachprüfung der α-Werte erfolgte bei — 28° und 0° C in der Weise, dass jedesmal vor und nach einer Messungsreihe mit Chlor der Temperaturkoeffizient α durch eine direkte Eichmessung neu ermittelt wurde, indem einfach der Widerstand W des Thermometers bei verschiedenen, innerhalb eines Intervalls von 20° bis 30° liegenden Badtemperaturen gemessen und durch die graphisch aufgetragenen Werte von W als Funktion der Temperatur eine gerade Linie gelegt wurde; die Neigung dieser Geraden ergab die Widerstandsänderung in Ohm pro Grad. Dieses einfache direkte Verfahren erwies sich indessen bei höheren Temperaturen, wie bereits in der vorangehenden Arbeit bemerkt wurde, als sehr unzuverlässig. Deshalb wurden in diesem Gebiet vor und nach jeder Chlormessung eine Anzahl Messungen mit Luft ausgeführt, aus denen der Temperaturkoeffizient α berechnet werden konnte, da dessen Molwärme als bekannt angesehen werden konnte.

Da nun der α-Wert vor und nach der Chlormessung ein etwas anderer war, musste ein Mittelwert benutzt werden. Wir nahmen an, dass die Hauptänderung des Drahtes während der ziemlich lange Zeit dauernden wiederholten Füllung des Messgefässes (mit dazwischen liegenden Evakuierungen) erfolgte, und benutzten daher für die Chlormessungen einen α-Wert, welcher demjenigen der zuletzt ausgeführten Lufteichung näher lag[1]).

Als Temperaturbad diente bei — 29° C ein Alkohol-Kohlensäureschneegemisch, das sich in einem 10 Liter fassenden doppelwandigen und mittels Kieselgur thermisch isolierten Kupfergefäss befand und durch einen elektrisch betriebenen Flügelrührer dauernd kräftig in Bewegung gehalten wurde. Bei den Versuchen bei 0° C wurde das Gefäss mit einem Eis-Wassergemisch, bei der Messtemperatur von 50° C mit warmem Wasser gefüllt, das durch eine elektrische Heizspule auf einigermassen gleichmässiger Temperatur erhalten wurde. Für die Messungen bei 120° und 180° C diente der in der vorangehenden Arbeit erwähnte Ölthermostat.

[1]) Die Eichversuche unmittelbar vor den bei 451·2° ausgeführten Chlormessungen erwiesen sich leider nachträglich als durch einen groben Fehler entstellt, so dass hier für die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten des Messdrahtes nur die Eichung am Schluss zur Verfügung stand (der mit dieser erhaltene α-Wert wurde um den gleichen Betrag erniedrigt, wie bei den Versuchen bei 301°).

2. Ergebnisse.

a) Empirische Ermittlung des Temperaturverlaufs von c_p'.

Die von uns bei den Einzelversuchen zur Ermittlung der Molwärme des Chlors erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 wiedergegeben, welche auch die zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten α des Widerstandsdrahtes ausgeführten Versuche enthält. Die letzte Spalte enthält die S. 434 angeführten fiktiven Molwärmen c_p', die bei den Eichversuchen mit Luft aus der S. 428 angegebenen Normalkurve für $c_{p\infty}$ rückwärts berechnet wurden. Die Strahlungskorrektion ist, wie die vorletzte Spalte zeigt, beim Chlor wegen dessen schlechter Wärmeleitfähigkeit nicht unerheblich grösser als bei Luft, doch ist der Absolutwert der Korrektion in letzterem Falle kleiner, als bei

Tabelle 1. Unmittelbare Versuchsergebnisse (c_p').

Mittlere Temp. (abs.)	Gas	T_1	$\bar{p}$ mm	Δp mm	ΔW	α	Strahlungs-Korrektion in Prozenten	c_p'
243·28	Eichung durch direkte Temperatur-Widerstandsmessung					0·12523		
	Chlor	245·8	778·48	60·56	0·6079			7·707
	„	246·4	779·38	62·36	0·6260	0·12510	0·33	7·715
	„	244·5	774·03	51·66	0·5165			7·752
	Eichversuche mit Luft	247·9	787·62	65·24	0·7281	0·12587		
		242·7	793·22	76·44	0·8266	0·12525	0·15	6·930
		244·1	789·10	68·20	0·7432	0·12465		
270·18	Eichung durch direkte Temperatur-Widerstandsmessung					0·12272		
	Chlor	273·22	793·85	79·30	0·8266			7·941
	„	273·22	794·76	81·12	0·8518	0·12321	0·44	7·885
	„	273·22	790·96	73·52	0·7753			7·883
	„	273·82	786·54	64·68	0·69216			7·837
318·44	Eichung durch direkte Temperatur-Widerstandsmessung					0·12346		
	Eichversuche mit Luft	320·22	771·02	42·44	0·55880	0·11191	0·29	6·940
		319·94	774·50	49·40	0·64287	0·11138		
	Chlor	320·31	773·74	48·28	0·54150			8·095
	„	321·91	770·70	42·20	0·48111	0·11212	0·75	8·043
	„	319·70	769·86	40·52	0·45804			8·066
	Eichversuche mit Luft	320·51	771·56	44·12	0·5829	0·11237		
		320·13	773·50	48·20	0·6352	0·11259	0·29	6·940
		321·18	772·84	46·88	0·6172	0·11198		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Mittlere Temp. (abs.)	Gas	T_1	$\bar{p}$ mm	Δp mm	ΔW	α	Strahlungs-Korrektion in Prozenten	c'_p
	Luft	390·7	765·60	59·40	1·00898	0·11855		
	„	395·5	763·32	61·64	1·05610	0·11786	0·45	6·970
	„	391·2	762·96	41·72	0·71324	0·11843		
	Chlor	395·5	789·50	52·00	0·73024			8·374
	„	394·9	787·97	50·74	0·70945			8·421
	„	393·6	787·76	49·72	0·69350	0·12073	1·20	8·419
391·44	„	395·1	787·58	49·36	0·69561			8·365
	„	392·7	787·60	50·00	0·70000			8·366
	Luft	392·4	777·61	63·62	1·10370	0·12249		
	„	393·2	776·15	60·90	1·05130	0·12141		
	„	391·6	775·31	59·02	1·02230	0·12219	0·45	6·970
	„	391·6	775·90	60·08	1·04143	0·12233		
	„	393·5	776·72	61·24	1·05700	0·12134		
	Chlor	456·2	778·60	53·66	0·86143			8·640
	„	455·0	779·15	55·10	0·90325			8·404
	„	454·8	780·06	58·32	0·94276	0·12180	1·70	8·509
451·7	„	455·7	778·53	55·06	0·89583			8·489
	Luft	452·2	776·71	59·42	1·17697	0·12212		
	„	454·5	776·20	58·20	1·17180	0·12344	0·68	7·009
	„	455·8	776·86	57·72	1·16254	0·12342		

den Versuchen der vorangehenden Arbeit, da der Emissionskoeffizient des gezogenen Platin-Iridiumdrahtes ($e_s = 0·16$) kleiner war, als bei den Wollastondrähten ($e_s = 0·28$).

In der folgenden Tabelle 2 sind zunächst die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Mittelwerte für c'_p angegeben, weiterhin enthält dieselbe die aus Gleichung (10) S. 434 unter Verwendung des im Anhang angegebenen Ausdrucks für den zweiten Virialkoeffizienten B des Chlors sich ergebenden c_p-Werte (bei Atmosphärendruck), sowie die mittels Gleichung (11) S. 435 auf unendlich kleinen Druck reduzierten Grössen $c_{p\infty}$.

Tabelle 2. Molwärmen des Chlors.

T (Mittel)	c'_p	c_p (bei 1 Atm.)	$c_{p\infty}$ beob.	$c_{p\infty}$ ber.
243·3	7·725	8·279	**7·790**	**7 798**
270·2	7·889	8·280	**7·927**	**7·935**
318·4	8·068	8·285	**8·095**	**8·138**
391·4	8·389	8·499	**8·409**	**8·357**
451·7	8·508	8·558	**8·503**	**8·481**

b) Vergleich der empirisch ermittelten $c_{p\infty}$-Werte mit den nach der Planck-Einsteinsche Funktion zu berechnenden.

Die charakteristische Temperatur Θ, deren Kenntnis zur Berechnung des Temperaturverlaufs der Schwingungswärme c_s bzw. der Molwärme $c_{p\infty}$ nach Gleichung (3) S. 416 erforderlich ist, ergibt sich unmittelbar aus einer Untersuchung H. Kuhns[1]) über das Bandenspektrum des Chlors. Für die Frequenz (Wellenzahl der Grundfrequenz) der Chloratome wurde dort der Wert $a'' = 565\ \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden, woraus unmittelbar $\Theta = \frac{h c a''}{k} = 810^\circ$ C folgt. Die mit diesem Wert zu berechnenden Molwärmen sind für die angegebenen Temperaturen in der letzten Spalte der Tabelle 2 angeführt, während der gesamte

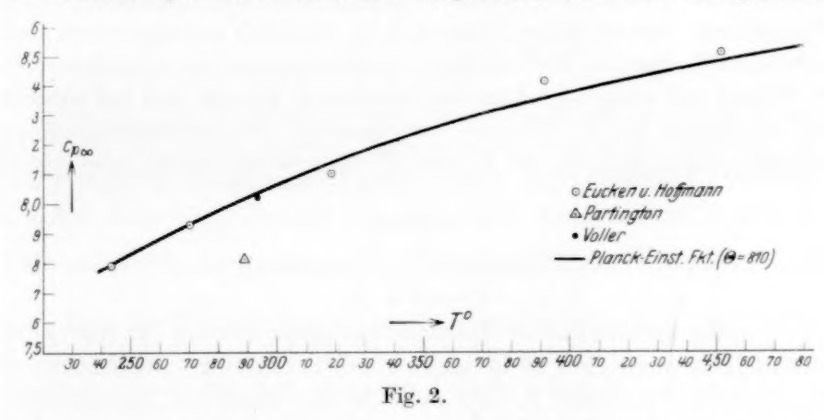


Fig. 2.

Verlauf der $c_{p\infty}$-T-Kurve für das fragliche Intervall auf Fig. 2 als ausgezogene Kurve dargestellt ist. Auf der Figur sind ausser den von uns erhaltenen $c_{p\infty}$-Werten noch die (gleichfalls auf $p = 0$ reduzierten) Ergebnisse einiger anderer Autoren zur Anschauung gebracht[2]).

Die Übereinstimmung unserer Zahlen mit dem theoretischen Kurvenverlauf ist recht befriedigend. Es kann daher kein Zweifel bestehen, dass die Schwingungswärme des Chlors durch die Planck-Einsteinsche Funktion unter Verwendung der aus

[1]) H. Kuhn, Z. Physik **39**, 89. 1926. [2]) Während sich das durch eine unmittelbare c_v-Messung gewonnene Ergebnis Vollers (Diss., Berlin 1908) in recht befriedigender Übereinstimmung mit dem unserigen befindet, liegt die Zahl Partingtons (Physikal. Ztschr. **15**, 601, 775. 1914) merklich zu tief, was aber in erster Linie darauf beruht, dass Partington bei der Auswertung seiner auf Schallgeschwindigkeitsmessungen beruhenden Versuche eine unrichtige Zustandsgleichung benutzte.

optischen Versuchen ermittelten Θ-Werte (im Gegensatz zu dem beim O_2 und N_2 erhaltenen Befund) sehr nahe richtig wiedergegeben wird.

Bei genauerem Zusehen gewinnt es freilich den Anschein, als ob der Anstieg der beobachteten $c_{p\infty}$-Werte ein wenig steiler sei als der von Gleichung (3) S. 416 angezeigte. Zwar liegen die Abweichungen noch innerhalb des Bereichs der Beobachtungsfehler, doch muss hervorgehoben werden, dass auch vom theoretischen Standpunkt tatsächlich ein etwas steilerer Anstieg der Molwärmen, wie ihn Gleichung (3) angibt, erwartet werden muss, denn wie bereits oben (S. 418, Fussnote 2) erwähnt, kann dieselbe nur für streng harmonische Oszillatoren exakt gelten. In Wirklichkeit sind aber die intramolekularen Frequenzen mehratomiger Gasmolekeln merklich anharmonisch, und zwar derart, dass ihre Wellenzahlen (und damit auch die entsprechenden Θ-Werte) mit steigender Laufzahl abnehmen, woraus sich bei höheren Temperaturen in der Tat eine Vergrösserung der Schwingungswärme gegenüber den Angaben der Planck-Einsteinschen Funktionen ergibt.

Anhang.

Die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten B.

Um die unmittelbaren Messungsergebnisse mit der erforderlichen Genauigkeit auswerten zu können, waren noch einige Bestimmungen des Virialkoeffizienten B, und zwar in der Nähe des Siedepunktes (— 33·6° C) erforderlich, da für dieses Gebiet keine Literaturangaben vorlagen. Die Messungen wurden im Prinzip mittels des Dumas-Regnaultschen ausgeführt.

Im wesentlichen wurde zu den Messungen die bereits auf Fig. 1 wiedergegebene Apparatur benutzt; nur wurde an Stelle des Gefässes K ein möglichst leichter Dumas-Kolben von etwa 300 cm³ Inhalt, der durch eine Kapillare mit einer Abschmelzstelle gefüllt werden konnte, angesetzt. Die Füllung usw. geschah ebenso wie oben beschrieben.

Das Temperaturbad bestand aus einem Tetrachlorkohlenstoff-Kohlensäureschneegemisch (Tetrachlorkohlenstoff ist nicht brennbar und somit beim Abschmelzen des Dumas-Kolbens ungefährlich), das sich in einem grossen Dewar-Gefäss befand und von unten über den Dumas-Kolben geschoben wurde. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines genauen, in $^1/_{10}{}^\circ$ geteilten, geeichten Quecksilberthermometers, das $^1/_{100}{}^\circ$ noch zu schätzen gestattete. Der Druck bzw. die

geringe Druckdifferenz gegen Atmosphärendruck wurde an dem Manometer M abgelesen, während das Quarzmanometer auf seinen Nullwert eingestellt wurde. Im Moment des Zufallens der Abschmelzkapillare las ein zweiter Beobachter, der gleichzeitig für eine gute Rührung des Kältebades sorgte, die Temperatur desselben ab.

Um bei der Ermittlung der Masse m des Gases von atmosphärischen Schwankungen zwischen den einzelnen Wägungen (Änderung des Feuchtigkeitsgehalts der Luft, Änderung des Barometerstandes) unabhängig zu sein, wurde bei den Messungen ein nahezu gleich grosser Kolben als Gegengewicht benutzt.

Die beiden definitiven, mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Versuche führten zu folgenden Werten:

Bei $T = 244{\cdot}0°$ $B = -470{\cdot}2$ cm³/Mol
„ $T = 250{\cdot}4°$ $B = -467{\cdot}1$ „

Vereinigt man dieselben mit den früher von Pier[1]) und Jaquerod und Tourpaian[2]) bei höheren Temperaturen erhaltenen Werten, so gelangt man zu einem befriedigend glatten Kurvenverlauf, der sich der Callendarschen Formel anpassen lässt und zu dem Ausdruck

$$B = 39 - \frac{8{\cdot}5 \cdot 10^8}{T^{2{\cdot}6}} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

führt. Dass die Ergebnisse der Einzelmessungen tatsächlich innerhalb des Bereichs der Versuchsfehler mit den Angaben dieser Formel übereinstimmen, geht aus der folgenden Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3. Zweiter Virialkoeffizient B des Cl_2 (cm³/Mol).

T	Autor	B beob.	B ber.	Δ
244·0	E. u. H.	−470·2	−488	+17·8
250·4	E. u. H.	−467·1	−453	−14·1
273·2	Pier	−368	−354·2	−13·8
273·2	Jaquerod u. Tourpaian	−349·5	−354·2	+ 4·7
298·2	Jaquerod u. Tourpaian	−302	−304	+ 2·0
323·2	Pier	−220	−215·0	− 5·0
373·2	„	−136·7	−135·7	− 1·0
423·2	„	− 88	− 87·0	− 1·0
457·2	„	− 59	− 64	+ 5·0

[1]) Pier, Z. physikal. Chem. **62**, 385. 1908. [2]) Jaquerod und Tourpaian, J. chim. phys. **11**, 17. 1919.

Beiträge zur Kenntnis der Molekularkräfte.

II. Die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten einiger organischer Dämpfe.

Von

A. Eucken und L. Meyer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 29.)

Es wird die Dampfdichte und der daraus ermittelte zweite Virialkoeffizient einiger organischer Dämpfe mit einer Apparatur bestimmt (1b), bei der Volumen, Molzahl und Temperatur als unabhängige Variable vorher gegeben waren, und der Druck sich während des Versuchs einstellte. Der durchschnittliche Fehler der Dampfdichtemessung beträgt 0·08% (1c). Es werden die B-Werte von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthyläther, Methylalkohol, Aceton und Nitromethan in ihrer Temperaturabhängigkeit graphisch angegeben (2a), und die experimentellen Ergebnisse vom Standpunkt der Theorie aus diskutiert (2b).

Da zur Beurteilung der gegenseitigen Molekularattraktion verschiedenartiger Moleküle, wie sie von A. Eucken und F. Bresler[1]) durch die Änderung der Sättigungsdampfdichte bestimmt wurde, eine möglichst genaue Kenntnis der Molekularattraktion der betreffenden Moleküle unter sich wünschenswert ist, wurden exakte Messungen der Dampfdichte einiger, auch für jene Messungen vorgesehener Substanzen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, aus denen sich der sogenannte zweite Virialkoeffizient und seine Temperaturabhängigkeit ergaben. Selbstverständlich sind derartige Messungen im Hinblick auf die Theorie der Molekularattraktion auch an sich von Interesse; insbesondere kam es uns darauf an, den Einfluss der Grösse des Dipolmoments auf den zweiten Virialkoeffizienten zu verfolgen.

1. Beschreibung der Apparatur und des Messverfahrens.

a) Allgemeines.

Zur Ermittlung des zweiten Virialkoeffizienten (B), welcher durch die Gleichung:

$$p \cdot V = n(RT + Bp) \qquad (1)$$

gegeben ist, bedarf es einer Bestimmung des Druckes (p) und des

[1]) A. Eucken und F. Bresler, Z. physikal. Chem. **134**, 230. 1928.

Volumens (V), welches n Mole der Substanz bei der Temperatur T einnehmen. Wir benutzten eine Apparatur, bei welcher die Grössen V, n, T als unabhängige (von vornherein gegebene) Versuchsvariable anzusehen waren, während sich der Druck p während des Versuchs einstellte.

b) Beschreibung und Handhabung der Apparatur.

Die Apparatur bestand aus dem Glasballon A (Fig. 1) von etwa 1 Liter Inhalt, an den mittels des quecksilbergedichteten Schliffes C ein zur Einwage dienendes Rohr B angesetzt werden konnte. An den Ballon schloss sich ein 5 cm langes Quecksilberdifferentialmanometer M an, das den Ballon gegen den Aussenraum abschloss, und dessen Quecksilberinhalt über den mit Quecksilber gedichteten Hahn O in die Vorratskugel Q abgelassen werden konnte. Die Druckmessung selbst geschah mit Hilfe eines Kathetometers an einem im Hochvakuum ausgekochten Quecksilbermanometer, das mit einer Luftfalle versehen war.

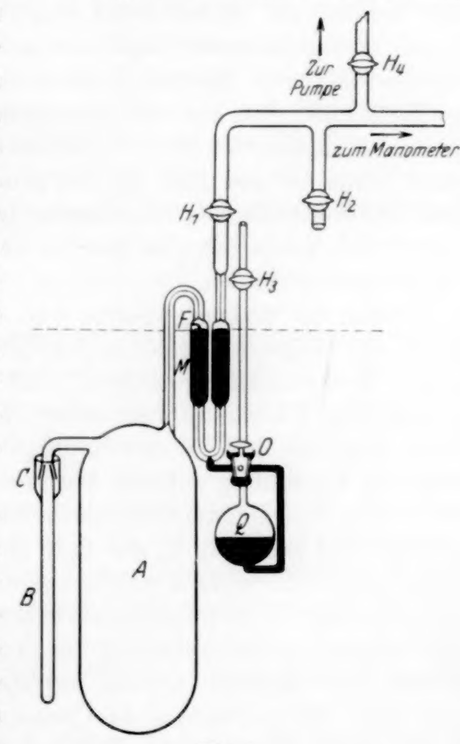


Fig. 1.

Die Substanz wurde in dem mit einer eingeschliffenen Kappe verschlossenen Wägerohr B eingewogen, das Wägerohr an die Apparatur angesetzt und die Substanz in B mit flüssiger Luft eingefroren. Das Quecksilber des Differentialmanometers war hierbei in die Vorratskugel Q abgelassen, die Hähne O und H_2 wurden geschlossen, H_1 und H_4 geöffnet. Mit einer Dreistufenpumpe von Hanff & Buest wurde die gesamte Apparatur auf Hochvakuum evakuiert, was durch die Entladefreiheit eines Geisler-Rohres geprüft wurde. Wenn dies erreicht war, wurde durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes O das Queck-

silber in das Differentialmanometer eingelassen und mit Hilfe einer Fernrohrlupe von zehnfacher Vergrösserung auf einen im inneren Schenkel befindlichen angeschliffenen Platindorn eingestellt. Durch das Einlassen des Quecksilbers wird der dem Dampf zur Verfügung stehende Raum abgesperrt und die flüssige Luft kann von B entfernt werden. Die Drucksteigerung in dem Versuchsvolumen durch die verdampfende Substanz wurde in dem Aussenraum durch Zulassen von atmosphärischer Luft durch den Hahn H_2 ausgeglichen. Der Hahn H_1 diente zum Schutze des Differentialmanometers, wenn bei leicht flüchtigen Substanzen der Druck nach Entfernung der Kühlung sehr schnell um 20 bis 30 cm stieg. Das kleine Volumen zwischen Hahn und Manometer bewirkte eine ausreichende Pufferung. Die Apparatur wurde bis zur punktierten Linie in ein Temperaturbad getaucht, und nun der Druck in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, indem bei einer bestimmten Temperatur durch Zulassen oder Absaugen von Luft in den Aussenraum durch die Hähne H_3 oder H_4 das Differentialmanometer auf den Dorn eingestellt wurde. Der Druck wurde dann an dem an den Aussenraum angeschlossenen Manometer abgelesen.

Wenn die Messung beendet war, wurde das Temperaturbad entfernt, das Wägerohr wieder in flüssige Luft getaucht und im Aussenraum Hochvakuum hergestellt. Bei einer störungsfreien Messung musste das Differentialmanometer sich von selbst wieder auf den Dorn einstellen, da ja die Ausgangsbedingungen hergestellt waren. War die Einstellung auf den Dorn erreicht, dann wurde das Quecksilber aus dem Differentialmanometer in die Vorratskugel Q zurückgesaugt und nun von H_2 aus Luft in die Apparatur gelassen. Nach Druckausgleich wurde B wieder von der Apparatur abgenommen und die darin befindliche Substanz zurückgewogen. Eine gewisse Schwierigkeit besteht in der Dichtung der Apparatur gegen das umgebende heisse Öl. Zunächst wurden die ziemlich langen Schliffe nur im mittelsten Teil gefettet, so dass gegen das Öl und die organische Substanz eine Luftschicht das Fett schützte. Diese Dichtung versagte aber nach wenigen Messungen, da durch das wiederholte Erwärmen und Abkühlen die zu dieser Dichtung notwendige hohe Güte der Schliffe nachliess. So blieb nur eine Quecksilberdichtung von völlig ungefetteten Schliffen übrig, die sich bei dem Schliff C und dem Hahne O ausgezeichnet bewährt hat, da sowohl die Einstellung des Differentialmanometers beim Ausfrieren nach dem Versuch als auch die Rück-

waagen gute Übereinstimmung mit den vor dem Versuch bestimmten Daten zeigten[1]).

Beachtung erforderte ferner die völlige Temperaturgleichheit innerhalb des Ölbades. Dasselbe war deshalb folgendermassen konstruiert: Etwa 18 kg Öl befanden sich in einem Weissblechkasten, der durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt war. In dem kleineren linken Teil waren die elektrische Heizung und zwei Propellerrührer eingebaut. Letztere bewirkten eine sehr starke Zirkulation des Öles, wobei dasselbe unter der Scheidewand hindurchgedrückt wurde, und so von unten in den Badraum, in dem sich der Messapparat befand, gelangte. Das an der Oberfläche sich abkühlende Öl wurde über die Zwischenwand hinweg wieder zum Heizraum zurückgesaugt. Die durch die Rührer erzeugte Zirkulation wirkte also im entgegengesetzten Sinne der Konvektionsströmungen, so dass eine gute Durchmischung gewährleistet wurde. Aussen befand sich um das Ölgefäss mit etwa 1·5 cm Abstand ein zweites Weissblechgefäss, das selbst in eine mit Kieselgur gefüllte Kiste eingebaut war. Die thermische Isolation des Ölbades war sehr gut: Die Temperatur des sich selbst überlassenen Bades änderte sich bei 90° C nur um — 0·1° pro Minute.

c) Näheres über die Bestimmung der einzelnen Versuchsvariablen.

1. Das dem Dampf zur Verfügung stehende Volumen (der Ballon A, das Wägerohr B und die Kapillare bis zum Quecksilbermeniscus bei F) wurde durch Auswägen mit ausgekochtem Wasser bestimmt. Die Wägung der ungefähr 900 g betragenden Wassermenge kann auf 0·01% (0·09 g) genau angesehen werden. Als Korrektion kommt zu der Volummessung noch die thermische Ausdehnung des Glases. Sie wurde aus dem den Landolt-Börnstein-Roth-Scheelschen Tabellen entnommenen Ausdehnungskoeffizienten für Thüringer Glas berechnet und beträgt maximal 0·25%. Da diese Korrektur sicher eine Genauigkeit von 5 bis 10% aufweist, beträgt dieser eventuelle Fehler 0·02%.

2. Zur Druckmessung wurde ein Kathetometer der Firma Max Kohl benutzt, das die Drucke von mindestens 300 mm auf 0·05 mm

[1]) Die noch mit gefetteten Schliffen ausgeführte Messung am Äther zeigte deshalb eine etwas grössere Streuung (siehe weiter unten), weil wahrscheinlich nicht nachweisbare Spuren von Fettdampf geringe Veränderungen des Quecksilbermeniscus im Differentialmanometer bewirkten, deren grobe Form man als „Hängen" des Quecksilbers zu bezeichnen pflegt.

genau abzulesen gestattete. Der Fehler dieser Messung ist also 0·015%. Die Einstellung des Quecksilbermeniscus im Differentialmanometer auf den Platindorn ist ebenfalls auf 0·05 mm genau zu erhalten. RAMSAY und STEELE[1]) geben eine noch höhere Genauigkeit an. Die so ermittelten Drucke bedürfen indessen noch einer Korrektion, die durch folgenden Umstand bedingt ist: Das im Differentialmanometer befindliche Quecksilber dehnt sich durch die Erwärmung aus, so dass der Meniskus bei Einstellung des linken Schenkels auf den Dorn im rechten nicht genau gleich hoch, sondern etwas höher steht. Es ist also noch ein kleiner Zusatzdruck zuzuzählen, der sich aus dem im Differentialmanometer bis zum Hahn *O* befindlichen Quecksilbervolumen und seinem Ausdehnungskoeffizienten in Glas leicht berechnen lässt. Diese Korrektion macht bei 300 mm Gesamtdruck maximal 1 mm aus, da man sie auch als auf 5 bis 10% sicher ansehen kann, bedingt sie nur 0·025% Ungenauigkeit.

3. Die Temperatur wurde mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometersatz (0° bis 50° und 50° bis 100°) auf 0·05° gemessen. Da die absoluten Temperaturen, die in die Rechnung eingehen, 300° und mehr betragen, macht der durch die Temperaturmessung bedingte Fehler 0·015% aus. Ein wenig vergrössert wird der angegebene Fehler durch die Unbestimmtheit der Temperatur des aus dem Bade herausragenden Kapillarenstückes (bis zum Quecksilbermeniscus). Die hierdurch bedingte Unsicherheit ist nur sehr geringfügig, da das fragliche Volumen nämlich gegen das Gesamtvolumen äusserst klein (0·01%) und ausserdem bis auf einen schmalen Beobachtungsschlitz mit Kupferblech umkleidet war, das tief in das Ölbad eintauchte und die Wärme gut heraufzog, so dass die Temperatur nur wenig unter der des Ölbades gelegen haben kann[2]).

4. Die zur Berechnung notwendige Molzahl ergibt sich aus Einwaage und Molgewicht. Die Einwaage betrug rund 1 g und wurde auf 0·0001 g genau vorgenommen, so dass hier der Fehler 0·01% betragen kann. Die Rückwaagen ergaben zwar Abweichungen bis zu 0·001 g, d. h. bis zu 0·1%, jedoch musste vor der Rückwaage das Öl von dem Wägerohr und das mit Öl verschmierte Quecksilber in der

---

[1]) RAMSAY und STEELE, Z. physikal. Chem. **44**, 348. 1903. [2]) Die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch bestätigt, dass die Apparatur stets die richtigen Sättigungsdrucke, bezogen auf die Temperatur des Ölbades, lieferte. Hätte die Kapillare eine tiefere Temperatur besessen, so wäre die Substanz dort noch kondensiert geblieben, d. h. die Dampfdrucke hätten zu niedrig ausfallen müssen.

Schliffdichtung mit Benzol herausgewaschen werden, wodurch leicht Gewichtsdifferenzen von 1 mg auftreten können. Zur Berechnung wurden die Einwaagen verwandt[1]).

d) Reindarstellung der verwendeten Substanzen[2]).

Das Benzol wurde zur Reinigung mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Aluminiumchlorid gekocht, um eventuell vorhandenes Thiophen zu beseitigen, dann mit Wasser gründlich gewaschen und zunächst mit Chlorcalcium und später mit Natriumdraht getrocknet. Es wurde über eine 25 cm lange Kolonne in geschlossener Apparatur konstant bei 80·1° abdestilliert, wobei der Barometerstand nur unwesentlich vom Normalstand abwich.

Der Äthyläther war von Kahlbaum reinst und wurde mit Natriumdraht mehrere Tage getrocknet. Er wurde über die gleiche Kolonne wie das Benzol ebenfalls in geschlossener Apparatur konstant bei 35·1° abdestilliert. Auch hier wich der Barometerstand nur unwesentlich von 760 mm ab.

Der Tetrachlorkohlenstoff wurde zur Beseitigung der möglicherweise vorhandenen Spuren von Schwefelkohlenstoff 2 Tage mit erneuertem äthylalkoholischem Kali behandelt, die gebildeten Spuren Xanthogenat sorgfältig abfiltriert, darauf gründlich mit Wasser gewaschen und mehrere Tage über erneuertem Chlorcalcium getrocknet. Er wurde in geschlossener Apparatur über einen Birektifikator bei 76·77° bis 76·82° abdestilliert, wobei die Temperaturänderung keinen Gang, sondern nur ein Schwanken durch äussere Einflüsse darstellte.

---

[1]) Irgendwelche Anzeichen dafür, dass bei den untersuchten organischen Dämpfen eine Adsorption in merklichem Umfange eintrat, beobachteten wir nicht. Dieser Befund ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass sich bei diesen Substanzen nur eine monomolekulare Schicht bilden könnte, da eine Kapillarkondensation hier nicht in Frage kommt. Bei einer Oberfläche von etwa 300 cm² und einem durchschnittlichen Molekülquerschnitt von 10^{-2}, konnten daher ungefähr $3 \cdot 10^{17}$ Moleküle $= 5 \cdot 10^{-7}$ Mole adsorbiert werden, eine Menge, die gegenüber der bei den Versuchen verwendeten Molzahl (etwa $1 \cdot 10^{-2}$) in der Tat nicht merklich ins Gewicht fällt. Anders als bei den organischen Stoffen lagen die Verhältnisse beim Wasser, mit dem gelegentlich einige Versuche angestellt wurden. Hier hat man bekanntlich nicht mehr Adsorption im eigentlichen Sinne vor sich, sondern es bildet sich an der Oberfläche des Glases eine konzentrierte Alkalilösung. Infolgedessen gelangten wir beim Wasserdampf zu Ergebnissen, die sich nur mangelhaft an die bei höheren Temperaturen, insbesondere von O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe (Mitt. Forschungsarb. Ver. d. Ing. Heft **21**. 1905) und M. Jakob (Z. Ver. d. Ing. **56**, 1980. 1912) ermittelten Daten anschliessen. Um brauchbare Messungen an Wasserdampf auszuführen, wäre es daher erforderlich, die Apparatur aus Quarz herzustellen. Übrigens scheiterte auch ein Versuch, die Dampfdichte des Chloroforms exakt zu bestimmen, da bei den Versuchstemperaturen bereits eine schwache Zersetzung eintrat, was an einer Verunreinigung der Quecksilberoberfläche des Differentialmanometers deutlich erkennbar war.

[2]) Herrn Prof. Dr. F. Straus sind wir für seinen Rat bei der Beurteilung der Reinheitsfragen zu grossem Dank verpflichtet.

Methanol „Merck" wurde mit Magnesiumspähnen 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht und in geschlossener Apparatur über einen Birektifikator bei 64·52° und einem Barometerstand von 752 mm abdestilliert.

Aceton „Merck, garantiert reine Reagenzien" wurde mit erneuertem Kaliumcarbonat mehrere Tage getrocknet und bei 759 mm Druck über eine Kolonne bei 56·34° in geschlossener Apparatur abdestilliert.

Das verwendete Nitromethan war ein recht reines Präparat des Organisch-Chemischen Instituts der Hochschule. Um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, welche nach J. W. WILLIAMS[1]) sehr schwer zu beseitigen sind, wurde das Nitromethan 7 Tage über mehrmals erneuertem neutralem Chlorcalcium gehalten und dann bei einem Barometerstand von 758 mm in geschlossener Apparatur über die Kolonne bei 101·46° bis 101·48° destilliert.

e) Ergebnis einer Kontrollmessung mit Stickstoff.

Addiert man die im voranstehenden als wahrscheinlich angesehenen Fehler, so ergibt sich für die Grösse $\frac{pV}{nRT}$ insgesamt ein Fehler von 0·08%.

Um zu kontrollieren, ob diese Schätzung zutreffend ist und ob die Messungen nicht etwa durch einen übersehenen systematischen Fehler entstellt sind, wurde die Apparatur bei 0° C (unter Eis) mit trockenem Stickstoff von etwa 400 mm Druck gefüllt und dessen Spannungskoeffizient bis 100° C gemessen. Die für das Produkt $p \cdot V$ gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben und den von HOLBORN und OTTO[2]) ermittelten gegenübergestellt. Die mittlere Abweichung ist in der Tat von der erwarteten Grösse. Dass etwas

Stickstoffkontrollmessung.

T	p (mm)	V	pV[3]) gem.	pV ber.	Δ (Proz.)
273·30	398·6	863·65	[1·000359]	1·000359	—
293·15	427·7	864·13	1·0740	1·0736	+ 0·04
306·10	446·0	864·44	1·1205	1·1210	— 0·05
315·50	459·5	864·67	1·1545	1·1555	— 0·09
324·45	472·2	864·89	1·1868	1·1883	— 0·13
334·70	487·3	865·14	1·2251	1·2258	— 0·06
344·60	501·9	865·38	1·2621	1·2618	+ 0·02
353·75	514·8	865·60	1·2949	1·2957	— 0·06
364·10	529·8	865·85	1·3330	1·3336	— 0·05
372·90	543·4	866·07	1·3675	1·3659	+ 0·12

Durchschnittlicher Fehler der Einzelmessung: 0·08%.

[1]) J. W. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2644. 1925. [2]) HOLBORN und OTTO, Z. Physik 23, 77. 1922. [3]) Das Produkt pV ist hier auf die von HOLBORN und OTTO verwendeten Einheiten umgerechnet, nach denen $pV = 1$ ist bei 0° C und einem Druck von 1 m *Hg*.

mehr negative Abweichungen auftreten als positive, dürfte nicht auf dem Vorhandensein eines systematischen Fehlers beruhen, sondern durch einen kleinen zufälligen Fehler der 0°-Einstellung (mangelnder Temperaturausgleich, Fehler in der Druckmessung) bedingt sein, der ja auf alle übrigen Einzelwerte übertragen wird.

2. Die Ergebnisse.

a) Empirisches.

Die in Kubikzentimeter pro Mol ausgedrückten Versuchsergebnisse für den zweiten Virialkoeffizienten B sind auf den Fig. 2 bis 7

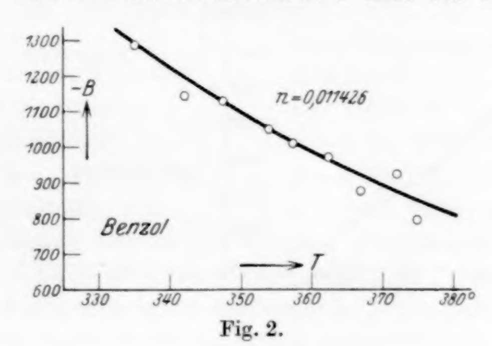


Fig. 2.

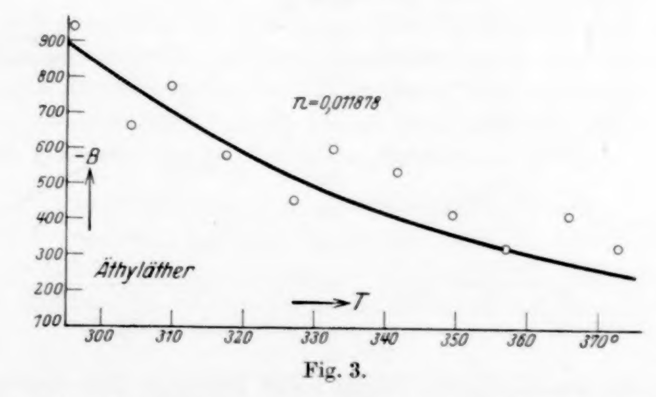


Fig. 3.

graphisch dargestellt. Zur formelmässigen Wiedergabe des zweiten Virialkoeffizienten wurde der CALLENDARsche Ansatz

$$B = b - \frac{a}{T^x} \tag{2}$$

benutzt. Da indessen das untersuchte Temperaturintervall zu klein ist, um alle drei Konstanten a, b und x sicher festlegen zu können,

wurde b in der üblichen Weise aus den kritischen Daten berechnet, doch wurden diese Werte im Hinblick auf ihre auch nach sonstigen Erfahrungen festgestellte Temperaturabhängigkeit[1]), je nach Lage der kritischen Temperatur um 10 bis 20% vergrössert. Nur für Nitro-

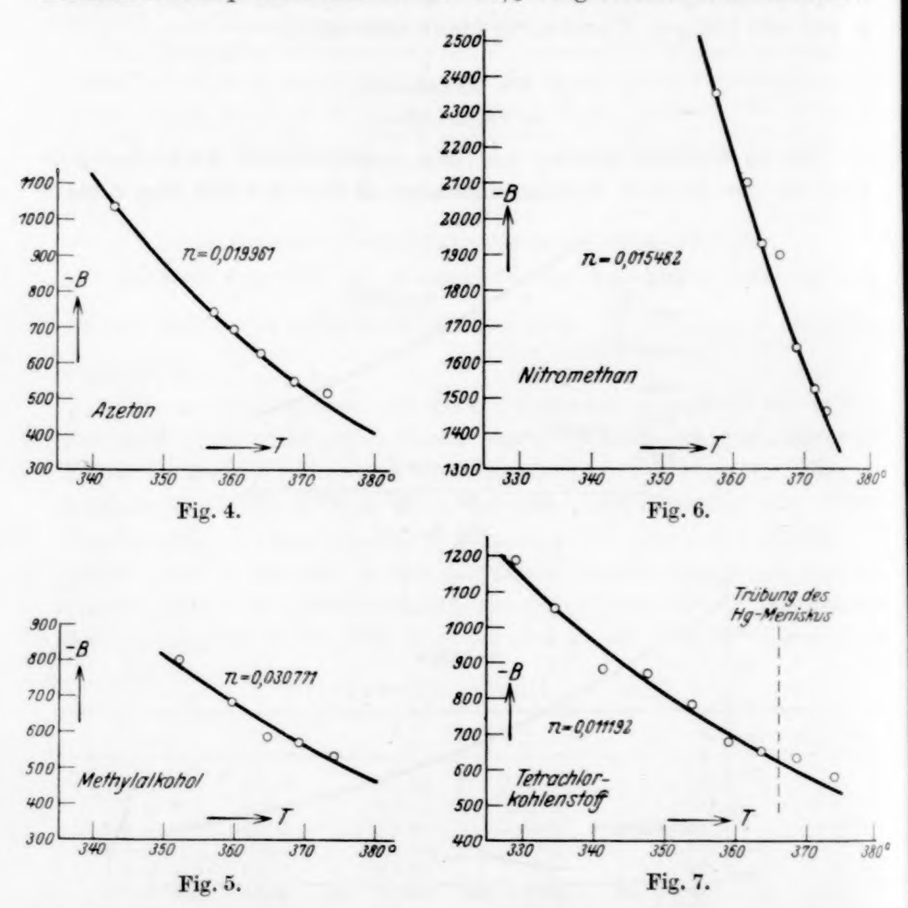


Fig. 4. Fig. 6. Fig. 5. Fig. 7.

methan sind die kritischen Daten nicht bekannt. Der Bestimmung wurde daher die WALDENsche Regel zugrunde gelegt, nach welcher das kritische Volumen im Mittel 2·67 mal so gross wie das Siedepunktsvolumen ist[2]).

Übrigens genügen für die Anwendung der Formel (2) in dem von

[1]) J. J. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung. Leipzig 1924. [2]) P. WALDEN, Z. physikal. Chem. **66**, 385. 1909.

uns untersuchten Temperaturgebiet Näherungswerte für die Grösse b, da das zweite (negative) Glied stets ganz erheblich überwiegt[1]).

Die Konstanten a und x konnten nun ziemlich genau in der Weise ermittelt werden, dass aus zwei Messdaten x zu

$$x = \frac{\log \frac{b - B_1}{b - B_2}}{\log \frac{T_2}{T_1}}$$

und a (in cm³/Mol) zu

$$a = (b - B_1)\, T_1^x$$

berechnet wurden. Es ergab sich für:

Benzol	$a = 3{\cdot}35 \cdot 10^{11}$;	$x = 3{\cdot}3$
Tetrachlorkohlenstoff . .	$a = 5{\cdot}00 \cdot 10^{15}$;	$x = 5$
Äthyläther	$a = 8{\cdot}00 \cdot 10^{11}$;	$x = 3{\cdot}6$
Methylalkohol	$a = 1{\cdot}65 \cdot 10^{18}$;	$x = 6$
Aceton	$a = 2{\cdot}20 \cdot 10^{23}$;	$x = 8$
Nitromethan	$a = 5{\cdot}60 \cdot 10^{32}$;	$x = 11{\cdot}5$

Die mit diesen Zahlen berechneten Funktionen sind auf den Figuren als ausgezogene Kurven dargestellt.

Die zunächst relativ gross erscheinende Streuung erklärt sich dadurch, dass sich B als Differenz zweier grosser Werte ergibt. Durchschnittlich entspricht ein Fehler von etwa 50 Einheiten des B-Wertes dem oben angegebenen mittleren Messfehler von 0·1%. Wie man erkennt, wird derselbe in der Tat nur in einem Falle, beim Ätherdampf, häufiger überschritten, welcher zuerst und noch mit den gefetteten Schliffen gemessen worden ist (siehe Fussnote 1, S. 455).

b) Besprechung vom Standpunkte der Theorie.

Die Versuchsergebnisse unterscheiden sich in allererster Linie durch die Grösse des Exponenten x. Es liegt daher nahe zu sehen, welchen Einfluss das Dipolmoment der Substanz auf diese Grösse hat:

	$\mu \cdot 10^{18}$	x
Äthyläther . . .	1·2	3·6
Methylalkohol . .	1·7	6
Aceton	2·7	8
Nitromethan . .	3·8	11·5

[1]) Die verwendeten b-Werte sind:

Äther:	$b = 145$	Tetrachlorkohlenstoff:	$b = 140$
Benzol:	$b = 145$	Methylalkohol:	$b = 80$
Aceton:	$b = 100$	Nitromethan:	$b = 55$

Es ergibt sich also ein starker Anstieg von x mit dem Dipolmoment.

Zu einer eingehenderen Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse sei an folgendes erinnert: Die Molekularattraktion einer dipolfreien Substanz ist nach P. Debye[1]) auf eine Influenzwirkung zurückzuführen, indem man um die Moleküle Kraftfelder annehmen muss, welche die in die Nähe kommenden Molekeln polarisieren. Die Existenz der fraglichen Felder wurde von Debye zunächst einer ungleichförmigen Verteilung der Elektrizitäten im Molekül, z. B. dem Vorhandensein von Quadrupelmomenten zugeschrieben. Zwar liess sich diese Vorstellung namentlich bei symmetrisch gebauten Teilchen, z. B. Edelgasatomen zunächst mit den Ergebnissen der Quantenmechanik schwer vereinigen, doch wurde von S. C. Wang[2]) gezeigt, dass wenigstens für Wasserstoffatome aus einer quantenmechanischen Störungsrechnung ein scheinbares Dipolmoment in klassischem Sinne resultiert. Ein analoges Ergebnis ist wahrscheinlich auch für die übrigen Molekeln bzw. Atome zu erwarten. Diese Art der Molekularattraktion (die im folgenden als „Edelgaseffekt" bezeichnet werden soll) liegt bei den dipolfreien Molekülen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff vor. Die hohe Potenz x beim Tetrachlorkohlenstoff ist sicherlich durch die Häufung von vier Cl-Atomen an einem C-Atom und der damit verbundenen starken Polarisierbarkeit bedingt.

Sind von vornherein Dipole vorhanden, so kommt zu dem Edelgaseffekt noch die gegenseitige Anziehung der festen Dipolmomente hinzu. Ohne Berücksichtigung der Influenzwirkung der Momente, d. h. für starre Dipole, ist dieser Einfluss von W. H. Keesom[3]) rechnerisch entwickelt worden, während Falkenhagen[4]) noch die Polarisierbarkeit der Molekeln berücksichtigt. Die Falkenhagensche Berechnung führt (allerdings unter Vernachlässigung des Edelgaseffektes) für Dipolgase zu der Gleichung für B:

$$B = \frac{2\pi}{3} N_L d^3 - \frac{2\pi}{3} N_L d^3 \left[b_1 \left(\frac{\Theta}{T}\right) + b_2 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 + b_3 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 + \cdots \right]. \qquad (4)$$

Hierin ist d der Moleküldurchmesser, $\Theta = \frac{\mu^2}{d^3 \cdot k}$, wobei μ das Dipolmoment und k die Boltzmannsche Konstante bedeuten; N_L ist die Loschmidtsche Zahl und b_1, b_2, b_3 usw. sind Koeffizienten, welche die Polarisierbarkeit enthalten.

[1]) P. Debye, Physikal. Ztschr. **21**, 178. 1920. **22**, 302. 1921. [2]) S. C. Wang, Physikal. Ztschr. **28**, 663, 898. 1927. [3]) W. H. Keesom, Physikal. Ztschr. **22**, 129, 643. 1921. [4]) Falkenhagen, Physikal. Ztschr. **23**, 87. 1922.

Weiterhin können Abweichungen vom Normalwert der Dampfdichte dadurch bedingt sein, dass eine Assoziation zu Doppelmolekülen oder auch mehrfachen Molekülen eintritt. Dieser Effekt ist bei einem grösseren Assoziationsgrad deutlich erkennbar (z. B. bei Essigsäuredampf), bei Abweichungen vom idealen Gasgesetz, die nur wenige Prozente ausmachen, ist er von den vorher erwähnten Einflüssen kaum zu trennen. Man pflegte in diesen Fällen folgendermassen vorzugehen: Entweder man führt die gesamte Molekularattraktion auf Doppelmolekülbildung zurück, wie es z. B. NERNST und LEVY[1]) für Wasserdampf getan haben oder man versucht, eine rohe Abtrennung der anderen Effekte mit Hilfe des Theorems der übereinstimmenden Zustände, was BENNEWITZ[2]) z. B. für Kohlendioxyd durchgeführt hat[3]). Eine wirklich exakte Lösung des Problems, die in einer Ermittlung der tatsächlich vorhandenen Anzahl der Doppelmolekeln bestehen würde, ist vielleicht unter Zuhilfenahme optischer Hilfsmittel nicht ganz ausgeschlossen.

Bei dieser Sachlage schien es immerhin von Interesse zu sein, zu zeigen, wieweit die erhaltenen Ergebnisse quantitativ mit der FALKENHAGENschen Gleichung (4) vereinbar sind.

Vergleicht man zunächst Gleichung (4) mit dem CALLENDARschen Ansatz (2), so sieht man, dass das Glied $\frac{a}{T^x}$ für die ganze Potenzreihe von $\frac{\Theta}{T}$ eintritt. Die Potenz x gibt daher ungefähr an, welches Glied der Reihenentwicklung am stärksten hervortritt. Wenn also Gleichung (2) für eine Substanz eine Potenz von 8 und mehr ergibt, so

[1]) NERNST und LEVY, Vrhdlg. Physikal. Ges. **11**, 314. 1909. **13**, 926. 1911.

[2]) BENNEWITZ und ANDREEWA, Z. physikal. Chem. A **142**, 37. 1929.

[3]) Bei Kohlendioxyd könnte es fraglich sein, ob überhaupt eine Doppelmolekülbildung eintreten kann, da hier das resultierende Dipolmoment der Gesamtmolekel den Wert Null besitzt. Doch muss man höchstwahrscheinlich auf die Einzelmomente zurückgreifen, deren vektorielle Addition das Gesamtmoment des Moleküls ergibt (vgl. A. EUCKEN und L. MEYER, Physikal. Ztschr. **30**, 397. 1929). Die Einzelmomente $C—O$ zweier Moleküle können sich sehr wohl zusammen lagern, und unter Annahme der kristallographischen Wirkungssphären liefert der Ansatz für das Potential P: $P = \frac{\mu^2}{d^3}$ auch ungefähr die richtige Assoziationswärme von 8000 bis 9000 cal. Auch bei Essigsäure ist ein Zurückgehen auf die Einzelmomente und deren gegenseitigen, durch die Drehmöglichkeiten in der $COOH$-Gruppe begünstigten Absättigungsmöglichkeiten erforderlich, da das Dipolmoment einer Säure von etwa $1 \cdot 10^{-18}$ niemals die tatsächliche beobachtete Assoziationswärme von 15000 cal liefern kann.

ist es einleuchtend, dass die FALKENHAGENsche Entwicklung bis zum neunten Gliede nicht ausreichen kann, d. h. dass die Reihe zu spät konvergiert. Für Aceton findet man tatsächlich durch Einsetzen des gaskinetischen Durchmessers von 3·8 Å und des Dipolmoments von $2{\cdot}75 \cdot 10^{-18}$, dass das achte Glied das Maximum der Reihe darstellt. Eine quantitative Auswertung ist also bei so grossen Momenten nicht mehr möglich.

Deshalb wurde diese Rechnung für eine Substanz mit kleinerem Dipolmoment und damit kleinerer Potenz x, z. B. für Äther, angestellt. Hier liefert die Rechnung einen viel zu kleinen Wert für die Molekularattraktion, weil die von FALKENHAGEN auf Grund der Dipole und ihrer gegenseitigen polarisierenden Wirkung berechnete Kraftwirkung nur einen untergeordneten Beitrag zur gesamten Molekularattraktion liefert. Das Übergewicht besitzt hier der Edelgaseffekt, was bei Äther durch den Einbau des relativ kleinen Moments im Innern des Moleküls auch verständlich wird[1])[2]).

Es bleibt also nur übrig, die auf Grund der FALKENHAGENschen Gleichung mögliche Bestimmung der Dipolwirkung bei Methylalkohol auszuführen. Wenn man in diesem Falle den gaskinetischen (oder den mit ihm identischen aus b berechenbaren) Wert des Moleküldurchmessers von 4·0 Å und das Dipolmoment von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ einsetzt, so erhält man scheinbar ebenso wie beim Äther, dass der Dipolanteil der Kraftwirkung ziemlich klein ist. Dieses Ergebnis ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Hier ist sicher das Einsetzen des gaskinetischen Durchmessers unstatthaft, da bei einem Alkohol das Moment von der C—O—H-Gruppe herrührt und daher weitgehend an einer Seite des Moleküls liegt, so dass die beiden Momente sich wesentlich näherkommen können, als der Moleküldurchmesser angibt. Mit einem

[1]) Man kommt hier zu demselben Ergebnis wie FALKENHAGEN (allerdings unter der falschen Voraussetzung eines Dipolmoments) für Kohlendioxyd. Freilich ist dieses Beispiel deshalb ungünstig, weil das Moment Null für CO_2 durch die Kompensation zweier relativ starker Einzelmomente $O \leftarrow C \rightarrow O$ zustande kommt, die sehr wohl Kraftwirkungen ausüben und auch Assoziationen bedingen können (vgl. Fussnote 3, S. 463). [2]) Das Überwiegen des Edelgaseffektes über die Dipolwirkung zeigt sich auch beim HJ, HBr und HCl, während beim Übergang zum HF der Dipoleinfluss überragende Bedeutung erhält und so HF in seinen physikalisch-chemischen Daten (Siedepunkt, Assoziation usw.) vollkommen aus der Reihe der Halogenwasserstoffe herausfällt. Auch dieses Beispiel deutet darauf hin, dass in den weitaus meisten Fällen einer der beiden Effekte praktisch allein die Molekularattraktion auszumachen scheint.

d-Wert von 2·7 Å ergibt Gleichung (4) eine einigermassen befriedigende Darstellung der Versuchsergebnisse:

T	$b_1 \frac{\theta}{T}$	$b_2\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$	$b_3\left(\frac{\theta}{T}\right)^3$	$b_4\left(\frac{\theta}{T}\right)^4$	$b_5\left(\frac{\theta}{T}\right)^5$	$b_6\left(\frac{\theta}{T}\right)^6$
340	2·0	4·12	3·25	4·2	4·5	4·97
360	1·89	3·66	2·52	3·32	3·36	3·48
380	1·77	3·28	2·31	2·68	2·56	2·53

T	$b_7\left(\frac{\theta}{T}\right)^7$	$b_8\left(\frac{\theta}{T}\right)^8$	$b_9\left(\frac{\theta}{T}\right)^9$	$\Sigma b_{11}\left(\frac{\theta}{T}\right)^{11}$	$-B$ ber.	$-B$ gef.
340	4·90	4·08	3·3	35·3	886	950
360	2·99	2·56	2·04	25·7	646	680
380	2·22	2·09	1·19	20·6	510	480

Da die Reihen besonders bei tiefen Temperaturen schlecht konvergieren, sind hier die errechneten B-Werte etwas zu niedrig, und zwar die grösseren prozentual wesentlich mehr als die kleineren. Aus der Tabelle ersieht man jedoch gut, wie die CALLENDARsche Temperaturpotenz sich als grobe Verschmierung der Reihenentwicklung darstellt, und dass sogar bei relativ geringen Temperaturänderungen das Maximum der Reihe ziemlich stark verschoben wird. Die CALLENDARsche Gleichung mit konstanter Potenz kann daher mit guter Näherung erst dann auf etwas grössere Temperaturintervalle angewendet werden, wenn das Maximum der Reihenentwicklung bei den ersten Gliedern liegt, d. h. wenn man sich in der Gegend des Gültigkeitsbereichs der D. BERTHELOTschen Zustandsgleichung befindet, in welcher x den Wert 2 besitzt.

Andererseits schien es auch nicht uninteressant, zu versuchen, die gesamte Molekularattraktion mit Hilfe einer Assoziation zu Doppelmolekülen zu deuten, indem man von dem Ansatz

$$p(v-b) = \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) RT$$

ausgeht, wenn β den Assoziationsgrad bedeutet.

Ein Vergleich mit Gleichung (1) ergibt unmittelbar:

$$B = b - \frac{\beta RT}{2\,p}$$

und da für kleine Assoziationsgrade das Massenwirkungsgesetz

$$\beta = \frac{2\,p}{K_p}$$

liefert, folgt:

$$B = b - \frac{RT}{K_p} = b - \frac{1}{K_c}.$$

Nach der VAN 'T HOFFschen Gleichung in ihrer primitivsten integrierten Form ist nun:

$$K_c = Ce^{-\frac{W'}{RT}}.$$

Man ersieht also, wenn man die e-Funktion in eine Reihe entwickelt und wieder $\frac{W'}{R} = \Theta$ setzt, dass auch diese Überlegung zu einer mit der FALKENHAGENschen Gleichung formal ähnlich gebauten Reihe führt.

In der Tat gelingt es, wie nachfolgende Tabelle zeigt, auch mit Hilfe dieses Ansatzes die beobachteten B-Werte für Methylalkohol recht befriedigend wiederzugeben, wobei freilich die beiden Konstanten C und W' empirisch bestimmt werden müssen. Für die Assoziationswärme W' erhält man 3550 cal, einen Wert, der sich in die Reihe der übrigen Assoziationswärmen gut einfügt, und mittels des Ausdrucks $W' = \frac{N \cdot \mu^2}{d^3}$ einen ebenfalls plausiblen Wert für den Anlagerungsabstand der beiden Momente d, nämlich 2·3 Å, liefert.

T	$K_p \cdot 10^{-4}$	$-B$ ber.	$-B$ beob.
350	2·66	815	815
360	3·07	680	680
370	4·04	550	560
380	4·58	480	470

Zusammenfassend kann man sagen, dass man bei geringen Abweichungen vom Gasgesetz sowohl nach der FALKENHAGENschen Gleichung als auch unter der Annahme von Doppelmolekülbildung zu einer guten Darstellung der Messergebnisse kommt, so dass die Entscheidung, ob und wann bei Dipolgasen nur eine Schwarmbildung oder auch eine Doppelmolekülbildung vorhanden ist, auf Grund der thermischen Zustandsgleichung nicht möglich ist. Bemerkenswert ist, dass beide Berechnungsarten zu ähnlichen Werten der Energiegrösse $\frac{\mu^2}{d^3}$ führen; woraus hervorgeht, dass es bei dem Verhalten der Dipolgase mehr auf den Absolutwert dieser Grösse ankommt, als auf die Art, in welcher sie sich tatsächlich auswirkt (Schwarmbildung oder Assoziation).

Über die Bildung von gasförmigem Goldhydrid.

Von

Adalbert Farkas.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 4. 9. 29.)

Die Bildung von gasförmigem Goldhydrid beim Überleiten von Wasserstoff über Gold wird gravimetrisch nachgewiesen und aus der gebildeten Menge Hydrid die Dissoziationswärme desselben nach dem NERNSTschen Theorem berechnet. Ähnliches wird auch für Silber durchgeführt.

Durch bandenspektroskopische Untersuchungen hat man die Existenz einer grossen Zahl chemischer Verbindungen nachgewiesen, die dem Chemiker mit seinen bisherigen Methoden entgangen sind. Unter diesen Verbindungen nehmen die zweiatomigen Hydride eine bevorzugte Stellung ein, nicht nur weil sich ihre Zahl als überraschend gross herausgestellt hat, sondern auch weil sie infolge ihres einfachen Aufbaues sehr geeignet sind, die prinzipiellen Fragen der chemischen Bindung an ihnen zu studieren.

Man kann aus deren Spektren orientierende Schlüsse auf die Bindungsfestigkeiten ziehen[1]), die sich dabei in manchen Fällen als recht gross herausstellen[2]). Deswegen wird man erwarten, dass sich die Bildung solcher festen Verbindungen auch auf rein thermischem Wege bisweilen vollziehen kann[3]). Diese muss sich dann direkt nachweisen lassen. Bei den zu diesem Zwecke angestellten Versuchen ergab sich folgendes: Wenn man über Gold bei einer Temperatur von etwa 1400° C einen Wasserstoffstrom schickt, so ist infolge der Bildung eines Goldhydrids die Flüchtigkeit des Goldes wesentlich grösser als im Stickstoff- oder Heliumstrom. Aus der gebildeten Menge flüchtigen Goldhydrids kann man die Bindungsfestigkeit der Verbindung AuH nach dem NERNSTschen Theorem berechnen. Die Versuche verliefen wie folgt.

---

[1]) J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. **21**, Teil 3. 1925. R. T. BIRGE und SPONER, Physical Review **28**, 260. 1926. [2]) R. S. MULLIKEN, Physical Review **32**, 186. 1928. [3]) K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Chem. **131**, 363. 1928. K. F. BONHOEFFER und H. REICHARD, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 75. 1928.

A. Goldhydrid.

Als Ofen diente ein TAMMANNscher Kohlekurzschlussofen mit einem 300 mm langen und 28 mm weiten Heizrohr. Der Strom wurde einer 50-KW-Gleichstrommaschine entnommen. Um eine Temperatur von 1400° C zu erreichen, waren bei 10 Volt etwa 290 Amp. notwendig.

Das Versuchsrohr bestand aus Pythagorasmasse (Haldenwanger, Spandau), hatte eine Länge von 500 mm und eine lichte Weite von 20 mm. An einem Ende des Rohres war ein Glasrohr und in diesem das Schutzrohr des Thermoelements eingekittet, während durch einen seitlichen Ansatz des Glasrohres das Gas eingeleitet wurde. Um einerseits eine Rückdiffusion[1]) des Golddampfes dem Gasstrom entgegen, andererseits ein Überdestillieren an kältere Stellen der Rohrwand zu vermeiden, wurden im Rohre eng passende Quarzstopfen von 6 bzw. 2 mm Bohrung vor und hinter dem Schiffchen mit dem Metall eingesetzt. Durch den Stopfen mit der weiteren Bohrung wurde das Thermoelement so eingeführt, dass die Spitze derselben in der Ofenmitte, d. h. in die heisseste Stelle des Ofens hineinragte.

Die verwendeten Schiffchen aus Pythagorasmasse hatten eine Grösse von 50 × 9 × 6 mm; um ein Springen des Schiffchens beim Abkühlen infolge des durch das an der Wand anklebende und sich zusammenziehende Metall ausgeübten Zuges zu verhüten, wurde das Schiffchen mit acht bis zehn 4 bis 5 mm grossen Goldstücken und dazwischen mit ebensovielen 3 mm langen Pythagorasmassescherben gefüllt. Diese Scherben verhinderten das Zusammenlaufen des geschmolzenen Metalls, was sonst beim Abkühlen zum Sprengen des Schiffchens geführt hätte.

Zur Temperaturbestimmung wurde ein Platin-Platinrhodiumthermoelement (Heraeus) verwendet, nachdem seine Angaben mit denen eines HOLBORN-KURLBAUMschen Pyrometers verglichen waren.

Da die Temperatur von der Ofenmitte gerechnet in einem Abstand von 4 cm schon um 50° C abnahm (bei 1400° C), wurde das Schiffchen soweit in das Rohr hereingeschoben, dass sich nur sein dem Gaseintritt abgewandtes Ende in der heissesten Stelle befand. Dadurch wurde erreicht, dass sich kein Gold an kälteren Stellen des Schiffchens niederschlug, was jedoch immer der Fall war, wenn sich das Glühschiffchen genau in der Ofenmitte befand.

[1]) H. v. WARTENBERG, Z. anorgan. Chem. **79**, 76. 1913.

Als Gase wurden Elektrolytwasserstoff und Stickstoff (nach dem Linde-Verfahren gewonnen), ohne weitere Reinigung verwendet, das Helium[1]) wurde von der beigemengten Luft durch Adsorptionskohle bei der Temperatur der flüssigen Luft befreit. Das Gas durchströmte eine Gasuhr, dann wurde es mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und dem Versuchsrohr zugeführt.

Das Anheizen und Abkühlen des Ofens dauerte $^1/_2$ bzw. 1 Stunde, sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde etwa $^1/_2$ Mol Gas (= 12 Liter bei Zimmertemperatur) durch das Rohr geleitet. Da die Gasgeschwindigkeit 100 cm^3/Min. betrug, nahm ein Versuch 2 Stunden in Anspruch. Der Bruchteil der gesamten verdampften Metallmenge, welche beim Anheizen und Abkühlen verdampften, wurde graphisch zu 7% ermittelt. Dieser Betrag wurde dann vom erhaltenen Gewichtsverlust abgezogen. Für Gold wurden Flüchtigkeitsversuche bei 1400° C durchgeführt. Bei 1300° C verdampft bereits so wenig vom Gold, dass man die Versuche etwa 10 Stunden hätte fortsetzen müssen, um gut wägbare Gewichtsdifferenzen zu erhalten, während bei höheren Temperaturen schon das Schiffchen beträchtlich zu verdampfen begann.

Die Resultate beziehen sich alle auf $^1/_2$ Mol durchgeleiteten Gases, der Korrektur für die Anheiz- und Abkühlungszeit, sowie auch der Verdampfung des Schiffchens selbst (0·0006 g bei 1400° C und 2 Stunden) wurde Rechnung getragen. Es verdampften:

Im Wasserstoffstrom 0·0130 g, 0·0100 g, 0·0101 g, 0·0114 g Gold;
im Stickstoffstrom 0·0012 g, 0·0008 g, 0·0007 g, 0·0010 g Gold;
im Heliumstrom 0·0014 g Gold bei 1400° C [2]).

Aus dem Mittelwert der erhaltenen Resultate lässt sich der Golddampfdruck bei 1400° C = 1673° abs. zu

$$p_{Au} = 1{\cdot}06 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} = 9{\cdot}1 \cdot 10^{-3} \text{ mm } Hg$$ [3]),

der Goldhydriddruck:

$$p_{AuH} = 1{\cdot}03 \cdot 10^{-4} \text{ Atm.} = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-2} \text{ mm } Hg$$

berechnen.

[1]) Das Helium wurde mir liebenswürdigerweise von der Firma Lindes Eismaschinen überlassen, wofür ich hier bestens danke. [2]) Es wurde auch die Flüchtigkeit des Hg im N_2- und H_2-Strom untersucht; es zeigte sich kein Effekt, was auch zu erwarten war, da das Hg bei der untersuchten Temperatur (20°) keine Hydride bildet. [3]) Der gefundene Golddruck ist in Übereinstimmung mit dem aus den Messungen von Ruff und Harteck interpoliertem Wert von $7 \cdot 10^{-3}$ mm.

Aus diesen Daten können wir die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$2\,Au + H_2 = 2\,AuH + Q_1$$

und daraus nach der NERNSTschen Formel die Wärmetönung Q_1 ermitteln. Wir finden für $p_{H_2} = 1$ Atm.

$$K = \frac{p_{Au}^2 \cdot p_{H_2}}{p_{AuH}^2} = \frac{(1{\cdot}06 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 1}{(1{\cdot}03 \cdot 10^{-4})^2} = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-2}.$$

Die NERNSTsche Formel lautet:

$$\log K = -\frac{Q_1}{4 \cdot 57 \cdot T} + \frac{(2\,C'_{Au} + C'_{H_2} - 2\,C'_{AuH}) \log T}{1 \cdot 985} +$$

$$+ \frac{1}{4 \cdot 57} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (2\,C''_{Au} + C''_{H_2} - 2\,C''_{AuH})\, dT + 2\,i_{Au} + i_{H_2} - 2\,i_{AuH}.$$

In dieser Formel bedeutet C' den temperaturunabhängigen, C'' den temperaturabhängigen Teil der Molwärme bei konstantem Druck. Wir setzen:

$$C'_{Au} = 5, \quad C''_{Au} = 0,$$

(da Golddampf ein einatomiges Gas ist),

$$C'_{AuH} = 7, \quad C''_{AuH} = \varphi\left(\frac{2250 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot h}{kT}\right) = \varphi\left(\frac{3224}{T}\right),$$

$$C'_{H_2} = 6{\cdot}9, \quad C'' = \varphi\left(\frac{4300 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot h}{kT}\right) = \varphi\left(\frac{6080}{T}\right),$$

indem wir unter φ die PLANCK-EINSTEINsche Funktion

$$\varphi = R \cdot \frac{\left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{KT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1\right)^2}$$

verstehen und statt ν den ersten Schwingungsquant[1]), berechnet aus dem Bandenspektrum, eingesetzt haben.

Die chemischen Konstanten ermitteln wir nach SACKUR-TETRODE[2])

$$i_{Au} = -1{\cdot}59 + \frac{3}{2} \log M + \log g = 2{\cdot}16,$$

---

1) R. T. BIRGE, Bandenspektren (Nat. Research Council Report 1926).

2) EUCKEN, KARWAT und FRIED, Z. Physik **29**, 1. 1924.

$g=2$, da der Grundzustand des Goldatoms[1]) ein $2\,S$-Term ist.

$$i_{H_2} = -1{\cdot}59 + \frac{3}{2}\log M + \log\frac{8\pi^2 K}{h^2} + \log J_{H_2} + \log g = -3{\cdot}36\,.$$

Das Trägheitsmoment von H_2 ist

$$J_{H_2} = 4{\cdot}67\cdot 10^{-41}\ ^{2)}$$

$g=\frac{1}{2}$ infolge des $^1\Sigma$ Grundterms des Wasserstoffmoleküls und der Kernresonanz[3]).

$$i_{AuH} = -1{\cdot}59 + \frac{3}{2}\log M + \log\frac{8\pi^2 K}{h^2} + \log J_{AuH} + \log g = 0{\cdot}93\,,$$

$$J_{AuH} = 4{\cdot}74\cdot 10^{-40}\ ^{4)}$$

$g=1$ infolge des $^1\Sigma$ Grundzustands des AuH-Moleküls[5]). Die entsprechenden Werte der Integrale betragen[6]):

$$\frac{1}{4\cdot 57}\int\limits_0^{1673}\frac{dT}{T}\int\limits_0^{1673}\left[\varphi\left(\frac{6080}{T}\right) - 2\varphi\left(\frac{3224}{T}\right)\right]dT = \frac{1}{4\cdot 57}(0{\cdot}055 - 0{\cdot}576) = -0{\cdot}11\,.$$

Setzen wir diese Zahlen in die Nernstsche Formel ein, so erhalten wir für

$$Q_1 = 43\,500\ \mathrm{Cal.}$$

Da uns aber die Wärmetönung der Reaktion

$$Au + H = AuH + Q_2$$

interessiert, müssen wir noch zu

$$2\,Au + H_2 = 2\,AuH + 43\,500\ \mathrm{Cal}$$

die Gleichung

$$2H = H_2 + 100\,000\ \mathrm{Cal}$$

addieren. Somit gilt für

$$2\,Au + 2\,H = 2\,AuH + 143\,500\ \mathrm{Cal}$$

oder

$$Au + H = AuH + 71\,750\ \mathrm{Cal.}$$

Die Dissoziationswärme der fraglichen Reaktion beträgt

$$Q_2 = 71\,750\ \mathrm{Cal} = 3{\cdot}10\ \mathrm{Volt.}$$

---

[1]) W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen usw., Bd. II. [2]) Hori, Z. Physik **44**, 834. 1927. [3]) K. F. Bonhoeffer und H. Reichard, loc. cit. [4]) R. T. Birge, Bandenspektren (Nat. Research Council Report 1926). [5]) R. S. Mulliken, Physical Review **29**, 391. 1927. [6]) Eucken, Lehrbuch der physikalischen Chemie.

Um die Fehlergrenze obiger Berechnung angeben zu können, machen wir die sicherlich übertriebene Annahme, dass eventuell die Dampfdrucke von Gold bzw. Goldhydrid um $\pm 50\%$ falsch wären, dann erhalten wir für

$$Q_2 = 71750 \pm 3750 \text{ Cal} = 3{\cdot}10 \pm 0{\cdot}16 \text{ Volt}.$$

Gleichzeitig mit obigen Versuchen wurden spektroskopische Beobachtungen gemacht. Bei Gold trat das Hydridspektrum in Absorption bei 1400° C auf, bei welcher Temperatur der Hydriddruck nach unserer Berechnung $7{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ mm beträgt. Die Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises, die sich auf diese Weise ergibt, entspricht völlig der Erwartung. Man erhält bei den verwendeten Schichtlängen von etwa 15 cm Absorptionsspektren von Molekülen im allgemeinen bei Drucken von Hundertstel bis Zehntel Millimeter. Umgekehrt könnte man also direkt aus dem ersten Auftreten des Absorptionsspektrums auf einen Partialdruck schliessen.

B. Silberhydrid.

Ausser mit Gold wurden Flüchtigkeitsversuche auch mit Silber angestellt. In diesem Falle war aber die Flüchtigkeitserhöhung im Wasserstoffstrom nicht mehr so erheblich wie bei Gold. Im Mittel verdampfte: im Wasserstoffstrom 0·0032 g, im Stickstoffstrom 0·0027 g Silber bei 1100° C und $^1/_2$ Mol durchgeleiteten Gases. Bei höheren Temperaturen ist der Unterschied der beiden Flüchtigkeiten noch geringer.

Aus diesen Zahlen finden wir für den Silberdruck

$$p_{Ag} = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-2} \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.}$$

$$p_{AgH} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-2} \;\;\text{,,}\;\; = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-5} \text{ Atm.} \quad p_{H_2} = 1 \text{ Atm.}$$

$$K = \frac{p_{Ag}^2 \cdot p_{H_2}}{p_{AgH}^2} = 14{\cdot}5.$$

Indem wir in die schon verwendete NERNSTsche Formel die für das Silber in Betracht kommenden Werte einsetzen, $T = 1373°$ C.

$$C'_{Ag} = 5, \qquad C''_{Ag} = 0,$$

$$C'_{AgH} = 7, \qquad C''_{AgH} = \varphi\left(\frac{2400}{T}\right),$$

$$i_{Ag} = -1{\cdot}59 + \frac{3}{2}\log M + \log g = 1{\cdot}75, \qquad g = 2,$$

$$i_{AgH} = -1{\cdot}59 + \frac{3}{2}\log M + \log\frac{8\pi^2 K}{h^2} + \log J_{AgH} + \log g = 0{\cdot}51,$$

$$J_{AgH} = 4{\cdot}57\cdot 10^{-40}, \qquad g = 1,$$

und die Rechnung ähnlich wie bei Gold durchführen, können wir als die Dissoziationswärme der Reaktion

$$Ag + H = AgH + Q_3$$

unter Berücksichtigung dessen, dass obige Gleichgewichtskonstante K infolge der geringen Messgenauigkeit um eine Zehnerpotenz nach oben und nach unten verschieden sein kann, zu

$$Q_3 = 67{\cdot}500 \pm 6{\cdot}300 \text{ Cal} = 2{\cdot}49 \pm 0{\cdot}27 \text{ Volt}$$

angeben.

Bei spektroskopischen Aufnahmen erhielten wir das Silberhydridspektrum in Absorption bei 1100° C, d. h. bei einem Dampfdruck von etwa $^1/_{100}$ mm, was nach den beim Goldhydridspektrum gemachten Überlegungen durchaus plausibel erscheint.

C. Abschätzung der Dissoziationswärme nach Birge und Sponer.

Die Methode von Birge und Sponer[1]) lässt nur eine ganz rohe Abschätzung der Dissoziationswärme zu, da der Verlauf der Schwingungsquantenfolge nur in einem ganz kleinen Intervall bekannt ist. Die auf diesem Wege erhaltenen approximativen Werte haben uns veranlasst, die im vorangehenden beschriebenen Versuche durchzuführen. Nach Abschluss der Versuche erschien eine Arbeit von Mulliken[2]), der gleichfalls die Dissoziationswärme nach dem Birge-Sponer-Verfahren abschätzt.

Um zur Dissoziationswärme des unangeregten Goldhydridmoleküls zu gelangen, gibt es hier zwei Möglichkeiten.

1. Man extrapoliert die bekannte Schwingungsquantenfolge des unangeregten Goldhydridmoleküls bis zur Konvergenzstelle. Diese Extrapolation wird dadurch unsicher, dass über einen sehr weiten Bereich von 33 Schwingungsquanten extrapoliert werden muss, während nur die ersten 3 bekannt sind.

[1]) Birge und Sponer, loc. cit. [2]) R. S. Mulliken, Physical Review **33**, 730, 1929.

Man erhält auf diese Art den Wert von 106000 Cal = 4·6 Volt, der nach allgemeiner Erfahrung bei solchen Extrapolationen viel zu hoch liegt.

2. Man extrapoliert die Schwingungsquantenfolge des angeregten Goldhydridmoleküls und subtrahiert von der erhaltenen Konvergenzstelle (101000 Cal = 4·41 Volt) die Anregungsarbeit des bei der Dissoziation entstehenden freien Goldatoms. Aus energetischen Gründen folgt nämlich, dass das Wasserstoffatom bei der Dissoziation sicherlich unangeregt bleibt. Als Anregungsenergie kommen die beiden Niveaus von 26000 Cal = 1·13 Volt und 62000 Cal = 2·67 Volt[1]) in Frage. So erhält man für die Dissoziationswärme des unangeregten *AuH* in normales *Au* und normales *H*-Atom 3·28 Volt = 75600 Cal bzw. 1·74 Volt = 40200 Cal. Aus den oben mitgeteilten Versuchen folgt, dass der Wert von 1·74 Volt viel zu klein ist, während der andere Wert 3·28 Volt in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen 3·10 ± 0·16 Volt ist.

Bei Silberhydrid ist die Extrapolation nicht möglich, da die *O*-Linien des Bandenspektrums nicht bekannt sind.

Der Vollständigkeit halber seien noch einige Daten über das Kupferhydrid erwähnt. Für die Dissoziationswärme des unangeregten Kupferhydridmoleküls ergibt die direkte Extrapolation 69000 Cal = 3·0 Volt, während bei der Extrapolation über den Umweg des angeregten *CuH* 3·21 = 74000 Cal bzw. 3·47 = 80000 Cal erhalten werden, je nachdem man für die Energie der angeregten *Cu*-Atome 1·38 oder 1·64 Volt annimmt. Eine Entscheidung zwischen diesen Werten kann man nur auf Grund folgender Versuche treffen: Das *CuH*-Spektrum tritt bei 1400° C zum erstenmal in Absorption auf, nimmt man für den Dampfdruck des Kupferhydrids einen Wert derselben Grössenordnung wie bei Gold und Silber, etwa 0·05 mm, an, so erhält man nach ähnlicher Berechnung wie oben für die Dissoziationswärme 65000 Cal = 2·84. Demnach kann man keinen Wert über 3·0 Volt für wahrscheinlich halten, zumal nach der Erfahrung nach dem Extrapolationsverfahren ermittelten die Werte fast immer zu hoch liegen.

---

[1]) J. C. Mac Lennan und A. B. Mac Lay, Proc. Royal Soc. London **112**, 95. 1926.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass Gold infolge der Goldhydridbildung im Wasserstoffstrom eine erhöhte Flüchtigkeit zeigt.

2. Aus dieser erhöhten Flüchtigkeit wurde nach dem NERNST-schen Theorem die Dissoziationswärme zu 71750 ± 3750 Cal = 3·10 ± 0·16 Volt berechnet.

3. Aus den an Silber ausgeführten Flüchtigkeitsversuchen wurde die Dissoziationswärme des Silberhydrids zu 57500 ± 6300 Cal = 2·49 ± 0·27 Volt bestimmt.

4. Die erhaltenen Resultate wurden mit denen nach dem BIRGE-SPONER-Extrapolationsverfahren errechneten verglichen und diskutiert.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Priv.-Dozent Dr. K. F. BONHOEFFER für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege Interesse an derselben, sowie für die stete Hilfsbereitschaft, die er mir entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der vorläufigen Mitteilung von K. L. Wolf und W. Herold

„Über die Ultraviolettabsorption der Carbonylgruppe"

Z. physikal. Chem. (B) **5**, 124, 1929 ist folgendes zu berichtigen:

Auf Seite 127 muss es in der ersten Zeile unter der Fig. 1 bei I. Heptan heissen **2904** anstatt 2924.

Dementsprechend müssen ferner auf Seite 128, Zeile 23 bis 25, die Zahlen 750, 900 und 1840 ersetzt werden durch die Werte **510**, **660** und **1600**.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Sachregister zu Band 1–5.

Jahreszahlen.

1928: Band 1. 1929: Band 2 bis 5.

Absorption der Halogenionen in wässeriger Lösung im beginnendem Schumann-Ultraviolett. *Scheibe, G.* **5**, 355.

Absorptionsresonatoren organischer Chromophore, Struktur. *Rădulescu, D.* u. a. **5**, 177, 189, 301.

Absorptionsspektren, Durchrechnung und Prüfung einer Apparatur zur quantitativen Messung von — im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. *Fromherz, H.* **1**, 301.

— Ultraviolette — einfacher Benzolderivate. *Klingstedt, F. W.* **1**, 74.

Absorptionsspektrum des Lithiumhydrids und molekulare Konstanten. *Nakamura, G.* **3**, 80.

— Sichtbares, von Perylenbiderivaten. *Dadieu, A.* **2**, 253.

Acetamid, Raumgitter der trigonalen Modifikation. *Hassel, O.* und *Luzanski, N.* **3**, 282.

Acetophenon, Dipolmoment. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **4**, 217.

Adlineation, Experimenteller Fall. *Schwab, G.-M.* und *Pietsch, E.* **2**, 262.

— Experimenteller Nachweis durch topochemische Reaktionen. *Pietsch, E., Kotowski, A.* und *Berend, G.* **5**, 1.

Adsorption als Folge von Polarisation. Die Adsorptionsisotherme. *Boer, H. J. de* und *Zwicker, C.* **3**, 407.

— Unsere heutige Kenntnis von der Adsorption und die Kinetik der Kontaktschwefelsäure. *Bodenstein, M.* **2**, 345.

Aktivierungswärme, Zusammenhang zwischen — und Aktivität bei Kontaktkatalysen. *Schwab, G.-M.* **5**, 406.

Aktivität bei Kontaktkatalysen, Zusammenhang mit Aktivierungswärme. *Schwab, G.-M.* **5**, 406.

—, Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. *Skrabal, H.* **3**, 247.

— Natürliche optische, Quantitative Verhältnisse und Beziehungen. *Kuhn, W.* **4**, 14.

Alkalihalogenidphosphore und Komplexsalzlösungen, Optische Beziehungen zwischen —. *Fromherz, H.* und *Menschick, W.* **3**, 1.

Alkohole, Raman-Effekt. *Venkateswaran, S.* und *Karl, A.* **1**, 466.

Ammoniak, Zur Frage der verschiedenen Modifikationen. *Tronstad, L.* **5**, 365.

— Katalytischer Zerfall. II. *Schwab, G.-M.* und *Schmidt, H.* **3**, 337.

— Rotationsschwingungsspektrum. *Badger, R. M.* und *Mecke, R.* **5**, 333.

Ammoniumsalze, Ultrarotspektren von — im Umlagerungsgebiet. *Hettner, G.* und *Simon, Fr.* **1**, 293.

Antimon—Kupfer, Antimon—Silber, Röntgenanalyse. *Westgren, A., Hägg, G.* und *Eriksson, S.* **4**, 453.

Äquivalentrefraktion, Konzentrationsabhängigkeit der — von starken Elektrolyten in Lösung. *Kohner, H.* **1**, 427. *Geffcken, W.* **5**, 81.
Assoziation, Dipolmomente, — und Ultraviolettabsorption aliphatischer Ketone. *Wolf, K. L.* **2**, 39.
Äthylen, Verhalten von atomarem Wasserstoff gegen —. *Klemenc, A.* und *Patat, F.* **3**, 289.

Bandenverschiebung, Polarität der Substituenten als entscheidender Faktor der —. *Rădulescu, D.* und *Georgescu, A.* **5**, 189.
Benzaldoxim-*O*-Methylester, Dipolmoment. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **4**, 217.
Benzol, Bromierung im Licht. *Meidinger, W.* **5**, 29.
— Substitutionsprodukte, Dipolmomente. *Weissberger, A.* und *Williams, J. W.* **3**, 367.
Benzolderivate, Mono- und bisubstituierte, Dipolmomente. *Walden, P.* und *Werner, O.* **2**, 10.
— Ultraviolette Absorptionsspektren einfacher —. *Klingstedt, F. W.* **1**, 74.
Benzophenon, Dipolmoment. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **4**, 217.
Bor-Eisen, Röntgenanalyse. *Bjurström, T.* und *Arnfelt, H.* **4**, 469.
Brom, Photochemische Einwirkung des — auf Malein- und Fumarsäuredimethylester. *Schmidt, R.* **1**, 205.
Bromsilber-Gelatineemulsionen, Beeinflussung der Lichtabsorption und der photochemischen Empfindlichkeit durch adsorbierte Ionen. *Fromherz, H.* und *Karagunis, G.* **1**, 346.
Bromsilberhydrosole, Beeinflussung der Lichtabsorption durch adsorbierte Silber- und Bromionen. *Fromherz, H.* **1**, 324.
Bromwasserstoffbildung, photochemische, Einfluss des Druckes. I. II. *Jost, W.* und *Jung, G.* **3**, 83, 95.

Ca_4-Derivate, Orientierungspolarisation. *Schleede, A., Jung, G.* und *Hettich, A.* **3**, 479.
Caesiumchlorid, Neubestimmung der Gitterkonstanten. *Broch, E., Oftedal, I.* und *Pabst, A.* **3**, 209.
Carbonylgruppe, Ultraviolette Absorption. *Wolf, K. L.* und *Herold, W.* **5**, 124, 476.
Carboxylgruppe, Absorption im kurzwelligen Ultraviolett. *Ley, H.* und *Arends, B.* **4**, 234.
Cellulose, Bau des kristallisierten Anteils. II. *Mark, H.* und *Meyer, K. H.* **2**, 115.
— Bau des kristallisierten Anteils. III. *Mark, H.* und *Susich, G. v.* **4**, 431.
— mercerisierte, Röntgendiagramm. *Andress, K. R.* **4**, 190.
— native, Röntgendiagramm. *Andress, K. R.* **2**, 380.
— Röntgenspektrographische Beobachtungen. *A. Burgeni, H.* und *Kratky, O.* **7**, 401.
Chinone, Struktur der Absorptionsresonatoren der halochromen Komplexverbindungen der —. *Rădulescu, D.* und *Bărbulescu, F.* **5**, 177.
Chlor, Destillationsversuche im technischen Massstab. *Grimm, H. G.* und *Braun, L.* **2**, 200.
— Spezifische Wärme zwischen — 30° und + 180° C. *Eucken, A.* und *Hoffmann,, G.* **5**, 442.
— und Ozon, Thermische Reaktion. *Bodenstein, M., Padelt, E.* und *Schumacher, H.-J.* **5**, 209.

Chlorhexoxyd, Mechanismus der Bildung. *Bodenstein, M.* und *Schumacher, H.-J.* 5, 233.
Chlormonoxyd, Mechanismus der photochemischen Zersetzung. *Schumacher, H. J.* und *Wagner, C.* 5, 199.
Chlorwasserstoffbildung, thermische. *Christiansen, J. A.* 2, 405. 3, 481.
Chlorwasserstoffreaktion, photochemische, Rolle der Gefässwände. *Trifonoff, A.* 3, 195.
Chrom—Stickstoff-System, Röntgenanalyse. *Blix, R.* 3, 229.
Chromophore, organische, Struktur der Absorptionsresonatoren. *Rădulescu, D.* u. a. 5, 177, 189, 301.
Cyanwasserstoffsäure, Dipolmoment. *Werner, O.* 4, 371.

Dampfdruckkonstante des Neon. *Clusius, Kl.* 4, 1.
Dampfdruckunterschiede von Isotopen. *Grimm, H. G.* und *Braun, L.* 2, 181, 200.
Dämpfe, organische, Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten. *Eucken, A.* und *Meyer, L.* 5, 452.
Dehydrierungskatalyse, Modell. *Balandin, A. A.* 2, 289. 3, 482.
Destillation, fraktionierte. Zur Ermittlung von Dampfdruckunterschieden von Isotopen. *Grimm, H. G.* und *Braun, L.* 2, 181, 200.
Dielektrizitätskonstanten benzolischer Oxim- und Ketonlösungen. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* 4, 217.
— Molekulare Lichtzerstreuung, — und Dispersion einiger organischer Verbindungen. *Lautsch, W.* 1, 115.
Diffusionserscheinungen an der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoffknallgas. *Goldmann, F.* 5, 307.
Diphenyl, Substitutionsprodukte, Dipolmomente. *Weissberger, A.* und *Williams, J. W.* 3, 367.
Dipolmoleküle, gelöste, bewirken Elektrostriktion. *Jung, G.* 3, 204.
— organische, mit einfach und doppelt gebundenem Sauerstoff. *Wolf, K. L.* 3, 128.
Dipolmomente aromatischer Paradiamine. *Weissberger, A.* und *Sängewald, R.* 5, 237.
— Assoziation und Ultraviolettabsorption aliphatischer Ketone. *Wolf, K. L.* 2, 39.
— der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile. *Werner, O.* 4, 371.
— des Benzaldoxim-*O*-Methylesters, des Acetophenons und des Benzophenons. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* 4, 217.
— des symmetrischen Trinitrobenzols. *Parts, A.* 4, 227.
— einiger Substitutionsprodukte des Benzols und Diphenyls. *Weissberger, A.* und *Williams, J. W.* 3, 367.
— elektrisches, des Pentaerythrits nach der Molekularstrahlmethode. *Estermann, J.* 2, 287.
— Elektrische — von organischen Molekülen. *Estermann, J.* 1, 134, 422.
— — — nach der Molekularstrahlmethode. *Estermann, J.* 1, 161.
— Gültigkeitsbereich der Methode der verdünnten Lösungen für die Bestimmung. *Werner, O.* 4, 312.
— mono- und bisubstituierter Benzolderivate. *Walden, P.* und *Werner, O.* 2, 10.
— Temperaturabhängigkeit. *Werner, O.* 4, 393.
— und Molekülbau. *Hückel, Walter.* 2, 451.

Dipoltheorie, Reaktionsmechanismus und Lösungsmitteleinfluss vom Standpunkt der —. *Wolf, K. L.* **2**, 39.
Dispersion, Molekulare Lichtzerstreuung, Dielektrizitätskonstanten und — einiger organischer Verbindungen. *Lautsch, W.* **1**, 115.
Dissoziationsarbeit von Sauerstoff. *Herzberg, G.* **4**, 223.
Drehung, natürliche, Ein der Molrefraktion entsprechender Ausdruck für die —. *Wolf, K. L.* und *Volkmann, H.* **3**, 139.

Eisen-Bor, Röntgenanalyse. *Bjurström, T.* und *Arnfelt, H.* **4**, 469.
Elektronenaffinitätsspektren der Halogenionen in wässeriger Lösung. *Scheibe, G.* **5**, 355.
Elektrostriktion durch gelöste Dipolmoleküle. *Jung, G.* **3**, 204.
Empfindlichkeit, photochemische, Beeinflussung bei Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen. *Fromherz, H.* und *Karagunis, G.* **1**, 346.
Energieübertragung, quantenmechanische, zwischen atomaren Systemen. *Kallmann, H.* und *London, F.* **2**, 207.
Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck. *Sagulin, A. B.* **1**, 275.

Farbenanpassung in Farbstoffsystemen. *Weigert, F.* und *Nakashima, K.* **4**, 258.
— der Photochloride. *Weigert, F.* und *Elvegård, E.* **4**, 239.
Farbstoffsysteme, Farbenanpassung in —. *Weigert, F.* und *Nakashima, K.* **4**, 258.
Ferrochrom, stickstoffhaltig, orientierende Konstitutionsuntersuchung. *Blix, R.* **3**, 229.
Flammen, hochverdünnte. I. bis V. *Beutler, H.*, *Bogdandy, St. v.*, *Polanyi, M.* *Schay, G.*, *Ootuka, H.* **1**, 3, 21, 30, 62, 68, 384.
Fluorescierende Elektrolyten, Mechanismus der photochemischen Veränderungen. *Ghosh, J. C.* **3**, 419.
Flüssigkeitsoberflächenstörung, Interferenzeffekt. *Wolkowa, Z. W.* und *Titow, W. S.* **4**, 71.
Fumarsäuredimethylester, Photochemische Einwirkung des Broms auf —. *Schmidt, R.* **1**, 205.

Gase, adsorbierte, magnetische Untersuchungen. *Aharoni, J.* und *Simon, Fr.* **4**, 175.
— aktivierte, Spektroskopische Methode zum Nachweis instabiler Zwischenprodukte in —. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **3**, 149.
— kondensierte, spezifische Wärme zwischen 10° abs. und dem Tripelpunkt. *Clusius, Kl.* **3**, 41.
— Spezifische Wärme bei hohen und mittleren Temperaturen. I. und II. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* und *Hoffmann, G.* **5**, 413, 442.
Gasgemische, explodierende, Einfluss von Wasserdampf auf die Wärmestrahlung. *Wohl, K.* und *Elbe, G. v.* **5**, 241.
— Explosionstemperaturen von — bei verschiedenem Druck. *Sagulin, A. B.* **1**, 175.
Gaszustand niedrigsiedender Stoffe. *Wohl, K.* **2**, 77.
Gefässwände, Rolle in der photochemischen Reaktion $H_2 + Cl_2$. *Trifonoff, A.* **3**, 195.
Gitteränderung, Reversible und irreversible — bei Triacetylcellulose. *Hess, K.* und *Trogus, K.* **5**, 161.

Gold-Quecksilber, Röntgenuntersuchung. *Pabst, A.* **3**, 443.
Goldhydrid, Bildung von gasförmigem —. *Farkas, A.* **5**, 467.
Grenze eines wässerigen Elektrolyten gegen den Gasraum, Erscheinungen bei hindurchgehender Entladung. *Cousins, W. R.* **4**, 440.

Halochromieerscheinungen beim Sulfonieren. *Rădulescu D.* **5**, 301.
Halogenionen, Absorption in wässeriger Lösung im beginnenden Schumann-Ultraviolett. *Scheibe, G.* **5**, 355.
Helium, Schmelzkurve. *Simon, Fr., Ruhemann, M.* und *Edwards, W. A. M.* **2**, 340.
Heliumuntersuchungen. II. *Paneth, F.* und *Peters, K.* **1**, 170.
— III. Verhalten zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen. *Paneth, F.* und *Peters, K.* **1**, 253.
Heliumverbindungen, Zur Frage der —. *Paneth, F.* und *Peters, K.* **1**, 253.
Hydrierungskatalyse, Spaltungsreaktionen bei der — in Gegenwart von Nickel. *Balandin, A. A.* **3**, 167.
Hydroperoxyd, Topochemie der Quecksilberkatalyse. *Bredig, G.* und *Stark, Ad.* **2**, 282.

Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung und die Oberflächenspannung. *Wolkowa, Z. W.* und *Titow, W. S.* **4**, 71.
Interferenzlinien bei Röntgenaufnahmen an vielkristallinem Material. II. *Möller, H.* und *Reis, A.* **2**, 317.
Interferometer, Einfaches — zur Messung kleiner Schichtdicken. *Fromherz, H.* und *Menschick, W.* **2**, 399.
Ionenkristalle, Leitfähigkeit, Einfluss von Temperung, Bewässerung, Plastizierung. *Quittner, F.* und *Smekal, A.* **3**, 162.
Ionenleitung, Mechanismus in „gutleitenden" festen Verbindungen. *Smekal, A.* **5**, 60.
Isotope, Dampfdruckunterschiede. *Grimm, H. G.* und *Braun, L.* **2**, 181, 200.

Jodwasserstoff, Oxydation im Dunkeln und im Licht. III. und IV. *Winther, Chr.* **3**, 299, 315.

Kaliumchlorid, Neubestimmung der Gitterkonstanten. *Broch, E., Oftedal, I.* und *Pabst, A.* **3**, 209.
Katalysator, Rolle in der heterogenen Katalyse. *Balandin, A. A.* **3**, 167.
Katalytische Reaktionen, heterogene, Theorie. *Balandin, A. A.* **2**, 289. **3**, 482.
Katalytischer Zerfall des Ammoniaks. II. *Schwab, G.-M.* und *Schmidt, H.* **3**, 337.
Kautschuk, gedehnter, Doppelbrechung. *Geel, W. C. van* und *Eymers, J. G.* **3**, 240.
Ketone, aliphatische, Dipolmomente, Assoziation und Ultraviolettabsorption. *Wolf, K. L.* **2**, 39.
— cyclische, monomolekulare Schichten. *Büchner, E. H., Katz, J. R.* und *Samwel, P. J. P.* **5**, 327.
Ketonlösungen, benzolische, Dielektrizitätskonstanten. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **4**, 217.
Kohlenoxyd, spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.

Kohlensäure, spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.

Kohlenstofftetrachlorid, Destillationsversuche. *Grimm, H. G.* **2**, 181.

Kohlenwasserstoffe, Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf —. *Wartenberg, H. v.* und *Schultze, G.* **2**, 1.

— Reaktion atomaren Wasserstoffs mit —. *Taylor, H. S.* und *Hill, D. G.* **2**, 449.

Kohlenwasserstoffmoleküle, Einwirkung optisch angeregter Quecksilberatome auf —. *Frankenburger, W.* und *Zell, R.* **2**, 395.

Kolloide Teilchen, Ladungswechsel. *Eucken, A.* **1**, 375.

Komplexsalzlösungen und Alkalihalogenidphosphore, Optische Beziehungen zwischen —. *Fromherz, H.* und *Menschick, W.* **3**, 1.

Kontaktkatalyse, Topochemie. *Schwab, G.-M.* und *Pietsch, E.* **1**, 385.

— — *Pietsch, E.*, *Kotowski, A.* und *Berend, G.* **5**, 1.

— — Experimenteller Fall der Adlineation. *Schwab, G.-M.* und *Pietsch, E.* **2**, 262.

— Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität. *Schwab, G.-M.* **5**, 406.

Kontaktschwefelsäure, Kinetik der — und unsere heutige Kenntnis von der Adsorption. *Bodenstein, M.* **2**, 345.

Konzentration, Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivität. *Skrabal, A.* **3**, 247.

Kristalloberflächen, Elektrolytische Leitfähigkeit von —. Lockerionenleitung fester Salze. *Blüh, O.* und *Jost, W.* **1**, 270.

Kupfer—Antimon, Röntgenanalyse. *Westgren, A.*, *Hägg, G.* und *Erikman, S.* **4**, 453.

Ladungswechsel kolloider Teilchen. *Eucken, A.* **1**, 375.

Lanthanidenfluoride, Kristallstruktur künstlich hergestellter —. *Oftedal, I.* **5**, 272.

Legierungen, Raumerfüllung der Atome in —. *Westgren, A.* und *Almin, A.* **5**, 14.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an Ionenkristallen. *Quittner, F.* und *Smekal, A.* **3**, 162.

Leuchteffekt bei der Elektrolyse an Quecksilberelektroden. *Dumanski, A.*, *Ceschewa, Z.* und *Banow, A.* **3**, 440.

Lichtabsorption von Bromsilber-Gelatineemulsionen. Beeinflussung durch adsorbierte Ionen. *Fromherz, H.* und *Karagunis, G.* **1**, 346.

— von Bromsilberhydrosolen, Beeinflussung durch adsorbierte Silber- und Bromionen. *Fromherz, H.* **1**, 324.

— von Schwermetallhalogeniden, Beeinflussung durch adsorbierte Ionen. *Fajans, K.* und *Karagunis, G.* **5**, 385.

Lichtempfindlichkeit der Oxydation des Jodwasserstoffs, Vorausberechnung. *Winther, Chr.* **3**, 315.

Lichtfilter, monochromatische. *Elvegård, E.*, *Staude, H.* und *Weigert, F.* **2**, 149.

Lichtmenge, Vorschlag für die Bezeichnung der — in der Photochemie. *Bodenstein, M.* und *Wagner, C.* **3**, 456.

Lichtzerstreuung, Molekulare —, Dielektrizitätskonstanten und Dispersion einiger organischer Verbindungen. *Lautsch, W.* **1**, 115.

Lithiumhydrid, Absorptionsspektrum und molekulare Konstanten. *Nakamura, G.* **3**, 80.

Lockerionenleitung fester Salze. *Blüh, O.* und *Jost, W.* **1**, 270.

Lösungsmitteleinfluss vom Standpunkt der Dipoltheorie. *Wolf, K. L.* **2**, 39.

Luft, spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.

Magnetische Untersuchungen an adsorbierten Gasen. *Aharoni, J.* und *Simon, Fr.* **4**, 175.

Magnetkiesartige Stoffe Fe_xS_y, Gitterdimenisonen und Phasenbereich. *Oftedal, I.* **4**, 67.

Maleinsäuredimethylester, Photochemische Einwirkung des Broms auf —. *Schmidt, R.* **1**, 205.

Mangannitride, Röntgenuntersuchung. *Hägg, G.* **4**, 346.

Metallsalzhydrate, Zerfallsgeschwindigkeit. *Bruzs, B.* **3**, 427.

Methan, spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.

Methanabkömmlinge, Elektrische Symmetrie des Molekülbaues von —n. *Ebert, L.*, *Eisenschitz, R.* und *Hartel, H. v.* **1**, 94.

Methylcellulose, Translationsgitter. *Trogus, C.* und *Hess, K.* **4**, 321.

Mischkristallsystem $BaSO_4 + KMnO_4$, Röntgenographische Untersuchung. *Wagner, G.* **2**, 27.

Moleküle, Dimensionen zweiatomiger —. *Syrkin, J. K.* **5**, 156.

Molekülbau und Dipolmoment. *Hückel, Walter.* **2**, 451.

Molekularkräfte, Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten einiger organischer Dämpfe. *Eucken, A.* und *Meyer, L.* **5**, 452.

Molekularpolarisation, Berechnung der — gelöster Stoffe bei unendlicher Verdünnung. *Hedestrand, G.* **2**, 428.

— von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen. *Jung, G.* und *Schleede, A.* **4**, 207.

Molekularstrahlmethode, Elektrisches Dipolmoment des Pentaerythrits nach der —. *Estermann, J.* **2**, 287.

— Untersuchung elektrischer Dipolmomente von organischen Molekülen nach der —. *Estermann, J.* **1**, 161.

Molrefraktion, Ein der — entsprechender Ausdruck für die natürliche Drehung. *Wolf, K. L.* und *Volkmann, H.* **3**, 139.

Monokline Verbindungen, Gitterart einiger — vom Typus $MgWO_4$. *Broch, E.* **1**, 409.

Multipletthypothese. *Balandin, A. A.* **2**, 289. **3**, 482.

Neon, Dampfdruckkonstante. *Clusius, Kl.* **4**, 1.

Nitrile, Dipolmoment. *Werner, O.* **4**, 371.

$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$, Kinetik der Reaktion — bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes. *Kornfeld, G.* und *Klingler, E.* **4**, 37.

Oberflächen, metallische, Kinetische Vorgänge an —. *Hevesy, G. v.* und *Biltz, M.* **3**, 271.

Orientierungspolarisation, Erklärung der an Ca_4-Derivaten gefundenen —. *Schleede, A.*, *Jung, G.* und *Hettich, A.* **3**, 479.

Orthowasserstoff. *Bonhoeffer, K. F.* und *Harteck, P.* **4**, 113. **5**, 292.

— Nachweis der Umwandlung in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme. *Eucken, A.* und *Hiller, K.* **4**, 142.

Oximlösungen, benzolische, Dielektrizitätskonstante. *Hassel, O.* und *Næshagen, E.* **4**, 217.

Oxydation des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken. *Semenoff, N.* und *Rjabinin, G.* **1**, 192.
Ozon und Chlor, Thermische Reaktion. *Bodenstein, M.*, *Padelt, E.* und *Schumacher, H. J.* **5**, 209.
— und Stickstoffpentoxyd, Reaktion zwischen —. II. *Schumacher, H. J.* und *Sprenger, G.* **2**, 267.
Ozonzerfall, thermischer, bei kleinen Drucken. *Kassel, L. S.* **2**, 264.
Ozonzersetzung, Mechanismus der chlorsensibilisierten photochemischen —. *Schumacher, H. J.* und *Wagner, C.* **5**, 199.

Paradiamine, aromatische, Dipolmoment. *Weissberger, A.* und *Sängewald, R.* **5**, 237.
Parawasserstoff. *Bonhoeffer, K. F.* und *Harteck, P.* **4**, 113. **5**, 292.
— Explosionen mit —. *Goldmann, F.* **5**, 305.
— spezifische Wärme in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand. *Clusius, Kl.* und *Hiller, K.* **4**, 158.
Pentaerythrit, Elektrisches Dipolmoment nach der Molekularstrahlmethode. *Estermann, J.* **2**, 287.
Perylen, Biderivate, Sichtbares Absorptionsspektrum. *Dadieu, A.* **2**, 253.
Phosgen, photochemische Bildung. IV. Umsetzung bei niedrigen Drucken und verbesserte Deutung des Mechanismus der Reaktion. *Bodenstein, M.*, *Lenher, S.* und *Wagner, C.* **3**, 459.
— photochemische Bildung, Reaktion bei intensiv getrockneten Gasen. *Schultze, G.* **5**, 368.
Phosphordampf, Entzündung in Sauerstoff. *Kowalsky, A.* **4**, 288.
Photoanisotropie, Grunderscheinungen und Definition. *Weigert, F.* **3**, 377.
Photochloride, Farbenanpassung. *Weigert, F.* und *Elvegård, E.* **4**, 239.
Photodichroismus, Grunderscheinungen und Definition. *Weigert, F.* **3**, 377.
— induzierter, Grunderscheinungen und Versuchsmethodik. *Weigert, F.* **3**, 389.
— — Quantitative Messung. *Weigert, F.* **4**, 83.
Plastizierung, Einfluss auf Leitfähigkeit von Ionenkristallen. *Quittner, F.* und *Smekal, A.* **3**, 162.
Platinmetalle, Binäre Verbindungen der —, Kristallstrukturen. *Thomassen, L.* **2**, 349. **4**, 277.
Polarität der Substituenten als entscheidender Faktor der Bandenverschiebung. *Rădulescu, D.* und *Georgescu, A.* **5**, 189.

Quecksilber, Oxydation in Gegenwart von glühendem Platin. *Leipunsky, A. J.* **1**, 369.
— Reaktion des angeregten — mit Sauerstoff. *Leipunsky, A. J.* und *Sagulin, A. W.* **1**, 362. **3**, 215.
— -Gold, Röntgenuntersuchung. *Pabst, A.* **3**, 443.
Quecksilberatome, optisch angeregte, Einwirkung auf Kohlenwasserstoffmoleküle. *Frankenburger, W.* und *Zell, R.* **2**, 395.
Quecksilber-(I)-carbonat, Zerfallgeschwindigkeit. *Bružs, B.* **3**, 427.
Quecksilberdampf und Sauerstoff, photochemische Reaktion. *Noyes, W. A. jun.* **2**, 445.

Quecksilberelektroden, Leuchteffekt bei der Elektrolyse an —. *Dumanski, A., Českewa, Z.* und *Banow, A.* **3**, 440.
Quecksilberkatalyse des Hydroperoxyds, Topochemie. *Bredig, G.* und *Stark, Ad.* **2**, 282.

Radioaktivität. *Meyer, St.* und *Schweidler, A. v.* **1**, 292 (R).
Raman-Effekt. *Petrikaln, A.* und *Hochberg, J.* **3**, 217, 405.
— in Alkoholen. *Venkateswaran, S.* und *Karl, A.* **1**, 466.
Raman-Spektren, Bedeutung für die Struktur- und Bindungsfragen der organischen Stoffe. *Petrikaln, A.* **3**, 360.
— organischer und anorganischer Verbindungen. *Petrikaln, A.* und *Hochberg, J.* **4**, 299.
Raumerfüllung der Atome in den Legierungen. *Westgren, A.* und *Almin, A.* **5**, 14.
Reaktionsgeschwindigkeit, Konzentration und Aktivität. *Skrabal, A.* **3**, 247.
— chemische, Theorie. *Semenoff, N.* **2**, 161.
Reaktionsmechanismus vom Standpunkt der Dipoltheorie. *Wolf, K. L.* **2**, 39.
Refraktionsmessungen, Verbesserungen der Methodik von — an Lösungen. *Geffcken, W.* und *Kohner, H.* **1**, 456.
Rhenium, Kristallstruktur, Gitterkonstanten und Dichte. *Goldschmidt, V. M.* **2**, 244.
Röntgenaufnahmen an vielkristallinem Material, Beschaffenheit der Interferenzlinien. *Möller, H.* und *Reis, A.* **2**, 317.
Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks. *Badger, R. M.* und *Mecke, R.* **5**, 333.

Sauerstoff, aktiver, Spektroskopischer Nachweis instabiler Zwischenprodukte. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **3**, 149.
— Dissoziationsarbeit. *Herzberg, G.* **4**, 223.
— Reaktion mit angeregtem Quecksilber. *Leipunsky, H. J.* und *Sagulin, A. W.* **1**, 362. **3**, 215.
— Spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.
— und Quecksilberdampf, photochemische Reaktion. *Noyes, W. A. jun.* **2**, 445.
— und Wasserstoff, Kinetik der Vereinigung. *Semenoff, N.* **2**, 169.
— Zündung sich kreuzender Strahlen von — und brennbarem Gas. *Goldmann, F.* **5**, 316.
Schichtdicken, kleine, Einfaches Interferometer zur Messung der —. *Fromherz, H.* und *Menschick, S.* **2**, 399.
Schmelzkurve des Helium. I. *Simon, Fr., Ruhemann, M.* und *Edwards, W. A. M.* **2**, 340.
Schwefeldampf, Oxydation des — bei niedrigen Drucken. *Semenoff, N.* und *Rjabinin, G.* **1**, 192.
Seidenfibroin. *Kratky, O.* **5**, 297.
Silber—Antimon, Röntgenanalyse. *Westgren, A., Hägg, G.* und *Eriksson, S.* **4**, 453.
Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel. *Balandin, A. A.* **3**, 167.
— Zur Kenntnis heterogener —. *Dohse, N.* und *Kälberer, W.* **5**, 131.
Spektrodensograph, Anwendung des — von Goldberg. *Elvegård, E., Staude, H.* und *Weigert, F.* **2**, 149.

Spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen. I. und II. *Eucken, A.*, *Lüde, K. v.* und *Hoffmann, G.* **5**, 413, 442.
— — einiger kondensierter Gase zwischen 10° abs. und dem Tripelpunkt. *Clusius, Kl.* **3**, 41.
— — von Parawasserstoff in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande. *Clusius, Kl.* und *Hiller, K.* **4**, 158.
— — von Wasserdampf bei hohen Temperaturen. *Wohl, K.* und *Elbe, G. v.* **5**, 241.
Stickoxydul, spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.
Stickstoff, aktiver, Spektroskopischer Nachweis instabiler Zwischenprodukte. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **3**, 149.
— spezifische Wärme zwischen 0° und 220° C. *Eucken, A.* und *Lüde, K. v.* **5**, 413.
Stickstoffpentoxyd und Ozon, Reaktion zwischen —. II. *Schumacher, H. J.* und *Sprenger, G.* **2**, 267.
Sulfonieren, Halochromieerscheinungen beim —. *Rădulescu, D.* **5**, 301.

Temperung, Einfluss auf Leitfähigkeit von Ionenkristallen. *Quittner, F.* und *Smekal, A.* **3**, 162.
Topochemie der Kontaktkatalyse. *Schwab, G.-M.* und *Pietsch, E.* **1**, 385.
— der Kontaktkatalyse. II. Experimenteller Fall der Adlineation. *Schwab, G.-M.* und *Pietsch, E.* **2**, 262.
— der Kontaktkatalyse. IV. Experimenteller Nachweis der Adlineation. *Pietsch, E.*, *Kotowski, A.* und *Berend, G.* **5**, 1.
— der Quecksilberkatalyse des Hydroperoxyds und p_H-Wert der Pulsation. *Bredig, G.* und *Stark, Ad.* **2**, 282.
Triacetylcellulose, reversible und irreversible Gitteränderung. *Hess, K.* und *Trogus, K.* **5**, 161.
1, 3, 5-Trinitrobenzol, Dipolmoment. *Parts, A.* **4**, 227.
Tysonit, Kristallstruktur. *Oftedal, I.* **5**, 272.

Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Umlagerungsgebiet. *Hettner, G.* und *Simon, Fr.* **1**, 293.
Ultraviolettabsorption der Carbonylgruppe. *Wolf, K. L.* und *Herold, W.* **5**, 124, 476.
— der Carboxylgruppe. *Ley, H.* und *Arends, B.* **4**, 234.
— Dipolmomente, Assoziation und — aliphatischer Ketone. *Wolf, K. L.* **2**, 39.

Virialkoeffizient, Temperaturabhängigkeit des zweiten — einiger organischer Dämpfe. *Eucken, A.* und *Meyer, L.* **5**, 452.

Wärmestrahlung, Einfluss von Wasserdampf auf die — explodierender Gasgemische. *Wohl, K.* und *Elbe, G. v.* **5**, 241.
Wasser, Frage der Einheitlichkeit. *Bonhoeffer, K. F.* und *Harteck, P.* **5**, 293.
Wasserdampf, Einfluss auf Wärmestrahlung explodierender Gasgemische, Spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. *Wohl, K.* und *Elbe, G. v.* **5**, 241.

Wasserstoff, aktiver, Spektroskopischer Nachweis instabiler Zwischenprodukte. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **3**, 149.
— atomarer, Verhalten gegen Äthylen. *Klemenc, A.* und *Patat, F.* **3**, 289.
— — Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe. *Wartenberg, M. v.* und *Schultze, G.* **2**, 1.
— — Reaktion mit Kohlenwasserstoffen. *Taylor, H. S.* und *Hill, D. G.* **2**, 449.
— und Sauerstoff, Kinetik der Vereinigung. *Semenoff, N.* **2**, 169.
Wasserstoffatome, Vereinigungsgeschwindigkeit. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **2**, 146.
Wasserstoffknallgas, Diffusionserscheinungen an der unteren Explosionsgrenze von —. *Goldmann, F.* **5**, 307.
Wasserstoffmodifikationen, Demonstration der Hin- und Rückverwandlung. *Senftleben, H.* **4**, 169.
Wasserstoffspektrum in Schwingungsentladungen und in der Paschenschen Hohlkathode. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **1**, 239.
Wiedemann-Franzsches Gesetz. *Grüneisen, E.* **1**, 379.
Wirkungsquerschnitte, anomal grosse. *Kallmann, N.* und *London, F.* **2**, 207.

Zerfallsgeschwindigkeit von Hg_2CO_3 und einigen Metallsalzhydraten. *Bruzs, B.* **3**, 427.
Zwischenprodukte, instabile, Spektroskopische Methode zum Nachweis von — in aktivierten Gasen. *Bay, Z.* und *Steiner, W.* **3**, 149.

Autorenregister zu Band 1—5.

Jahreszahlen.

1928: Band 1. 1929: Band 2 bis 5.

Aharoni, J. und *Simon, Fr.*, Magnetische Untersuchungen an adsorbierten Gasen. **4**, 175.
Almin, A., siehe *Westgren, A.* **5**, 14.
Andress, K. R., Das Röntgendiagramm der nativen Cellulose. (Eine Studie über die Intensitäten des Diagramms.) **2**, 380.
— Das Röntgendiagramm der mercerisierten Cellulose. **4**, 190.
Arends, B., siehe *Ley, H.* **4**, 234.
Arnfelt, H., siehe *Bjurström, T.* **4**, 469.

Badger, R. M. und *Mecke, R.*, Das Rotationsschwingungsspektrum des Ammoniaks. **5**, 333.
Balandin, A. A., Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel. Über die Rolle des Katalysators in der heterogenen Katalyse. **3**, 167.
— Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reaktionen. Multipletthypothese, Modell der Dehydrierungskatalyse. **2**, 289.
— — Berichtigung. **3**, 482.
Banow, A., siehe *Dumanski, A.* **3**, 440.
Bărbulescu, F., siehe *Rădulescu, D.* **5**, 177.
Bay, Z. und *Steiner, W.*, Über das Verhalten einiger Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen. I. Das Wasserstoffspektrum in Schwingungsentladungen und in der Paschenschen Hohlkathode. **1**, 239.
— und *Steiner, W.*, Die Vereinigungsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen. Vorläufige Mitteilung. **2**, 146.
— und *Steiner, W.*, Über eine spektroskopische Methode zum Nachweis von instabilen Zwischenprodukten in aktivierten Gasen und ihre Anwendung auf aktivierten Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. **3**, 149.
Berend, G., siehe *Pietsch, E.* **5**, 1.
Beutler, H. und *Polanyi, M.*, Über hochverdünnte Flammen. I. **1**, 3.
Biltz, M., siehe *v. Hevesy, G.* **3**, 271.
Bjurström, T. und *Arnfelt, H.*, Röntgenanalyse des Eisen—Bor-Systems. **4**, 469.
Blix, R., Röntgenanalyse des Chrom—Stickstoff-Systems nebst einer orientierenden Konstitutionsuntersuchung des stickstoffhaltigen Ferrochroms. **3**, 229.
Blüh, O. und *Jost, W.*, Elektrolytische Leitfähigkeit von Kristalloberflächen und Lockerionenleitung fester Salze. **1**, 270.
Bodenstein, Max, Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure und unsere heutigen Kenntnisse von der Absorption. **2**, 345.
— und *Schumacher, H. J.*, Der Mechanismus der Bildung von Chlorhexoxyd. **5**, 233.
— und *Wagner, C.*, Ein Vorschlag für die Bezeichnung der Lichtmenge in der Photochemie. **3**, 456.

Bodenstein, Max, Lenher, S. und *Wagner, C.*, Die photochemische Bildung von Phosgen. IV. Umsetzung bei niedrigen Drucken und eine verbesserte Deutung des Mechanismus der Reaktion. **3**, 459.
— *Padelt, E.* und *Schumacher, H. J.*, Die thermische Reaktion zwischen Chlor und Ozon. **5**, 209.
Boer, H. J. de und *Zwicker, C.*, Adsorption als Folge von Polarisation. Die Adsorptionsisotherme. **3**, 407.
Bogdandy, St. v. und *Polanyi, M.*, Über hochverdünnte Flammen. II. **1**, 21.
Bonhoeffer, K. F. und *Harteck, P.*, Über Para- und Orthowasserstoff. **4**, 113. **5**, 292.
— und *Harteck, P.*, Zur Frage der Einheitlichkeit des Wassers. **5**, 293.
Braun, L., siehe *Grimm, H. G.* **2**, 200.
Bredig, G. und *Stark, Ad.*, Topochemie der Quecksilberkatalyse des Hydroperoxyds und p_H-Werte der Pulsation. **2**, 282.
Broch, E., Über die Gitterart einiger monokliner Verbindungen vom Typus $MgWO_4$. **1**, 409.
— *Oftedal, I.* und *Pabst, A.*, Neubestimmung der Gitterkonstanten von KF, $CsCl$ und BaF_2. **3**, 209.
Brušs, B., Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. V. Zerfallsgeschwindigkeiten von Hg_2CO_3 und einigen Metallsalzhydraten. **3**, 427.
Büchner, E. H., *Katz, J. R.* und *Samwel, P. J. P.*, Monomolekulare Schichten von cyclischen Ketonen. **5**, 327.
Burgeni, A. und *Kratky, O.*, Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. V. **4**, 401.

Česchewa, Z., siehe *Dumanski, H.* **3**, 440.
Christiansen, J. A., Über die thermische Chlorwasserstoffbildung. **2**, 405.
— — Berichtigung. **3**, 481.
Clusius, Klaus, Die Dampfdruckkonstante des Neons. **4**, 1.
— Über die spezifische Wärme einiger kondensierter Gase zwischen 10° abs. und dem Tripelpunkt. **3**, 41.
— und *Hiller, K.*, Die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs in festem, flüssigen und gasförmigem Zustande. **4**, 158.
Cousins, W. R., Spektroskopische und chemische Beiträge zu den Erscheinungen an der Grenze eines wässerigen Elektrolyten gegen den Gasraum bei hindurchgehender Entladung. **4**, 440.

Dadieu, A., Untersuchung des Perylens und seiner Derivate. II. Das sichtbare Absorptionsspektrum einiger Biderivate. **2**, 253.
Dohse, H. und *Kälberer, W.*, Zur Kenntnis heterogener Spaltungsreaktionen. **5**, 131.
Dumanski, H., *Česchewa, Z.* und *Banow, A.*, Ein Leuchteffekt bei der Elektrolyse an Quecksilberelektroden. **3**, 440.

Ebert, L., *Eisenschitz, R.* und *Hartel, H. v.*, Über die elektrische Symmetrie des Molekülbaues von Methanabkömmlingen. **1**, 94.
Edwards, W. A. M., siehe *Simon, Franz.* **2**, 340.
Eisenschitz, R., siehe *Ebert, L.* und *Hartel, H. v.* **1**, 94.
Elbe, G. v., siehe *Wohl, K.* **5**, 241.

Elvegård, E., *Staude, W.* und *Weigert, F.*, Über monochromatische Lichtfilter. II. Die Anwendung des Spektrodensograph von Goldberg. **2**, 149.
— siehe *Weigert, F.* **4**, 239.
Eriksson, S., siehe *Westgren, A.* **4**, 453.
Estermann, J., Das elektrische Dipolmoment des Pentaerythrits nach der Molekularstrahlmethode. **2**, 287.
— Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen. **1**, 134.
— Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen. II. **1**, 422.
— Untersuchung elektrischer Dipolmomente von organischen Molekülen nach der Molekularstrahlmethode. **1**, 164.
Eucken, A., Zur Theorie des Ladungswechsels kolloider Teilchen. **1**, 375.
— und *Hiller, K.*, Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffs in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme. **4**, 142.
— und *Lüde, K. v.*, Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen. I. Die spezifische Wärme der Gase: Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul und Methan zwischen 0° und 220° C. **5**, 413.
— und *Hoffmann, G.*, Die spezifische Wärme der Gase bei mittleren und hohen Temperaturen. II. Die spezifische Wärme des Chlors zwischen —30° und + 180° C. **5**, 442.
— und *Meyer, L.*, Beiträge zur Kenntnis der Molekularkräfte. II. Die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten einiger organischer Dämpfe. **5**, 452.
Eymers, J. G., siehe *Geel, W. C. van.* **3**, 240.

Fajans, K. und *Karagunis, G.*, Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden durch adsorbierte Ionen. **5**, 385.
Farkas, A., Über die Bildung von Goldhydrid. **5**, 467.
Frankenburger, W. und *Zell, R.*, Über die Einwirkung optisch angeregter Quecksilberatome auf Kohlenwasserstoffmoleküle. **2**, 395.
Fromherz, Hans, Durchrechnung und Prüfung einer Apparatur zur quantitativen Messung von Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. **1**, 301.
— Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilberhydrosolen durch adsorbierte Silber- und Bromionen. **1**, 324.
— und *Karagunis, G.*, Über die Beeinflussung der Lichtabsorption und photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen. **1**, 346.
— und *Menschick, W.*, Ein einfaches Interferometer zur Messung kleiner Schichtdicken. **2**, 399.
— und *Menschick, W.*, Optische Beziehungen zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen. **3**, 1.

Geel, W. C. van und *Eymers, J. G.*, Über die Doppelbrechung von gedehntem Kautschuk. **3**, 240.
Geffcken, W., Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. **5**, 81.
— und *Kohner, H.*, Über einige Verbesserungen der Methodik von Refraktionsmessungen an Lösungen. **1**, 456.

Georgescu, A., siehe *Rădulescu, D.* **5**, 189.
Goldmann, F., Explosionen mit Parawasserstoff. **5**, 305.
— Über Diffusionserscheinungen an der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoffknallgas. **5**, 307.
— Über die Zündung sich kreuzender Strahlen von Sauerstoff und brennbarem Gas. **5**, 316.
Goldschmidt, V. M., Kristallstruktur, Gitterkonstanten und Dichte des Rheniums. **2**, 244.
Gosh, J. C., Über den Mechanismus der in einem fluorescierenden Elektrolyten eintretenden photochemischen Veränderungen. **3**, 419.
Grimm, H. G., Versuche zur Ermittlung von Dampfdruckunterschieden von Isotopen durch fraktionierte Destillation. I. Destillationsbereiche von CCl_4. **2**, 181.
— und *Braun, L.*, Versuche zur Ermittlung von Dampfdruckunterschieden von Isotopen durch fraktionierte Destillation. II. Untersuchung von Fraktionen von im technischen Massstab durch die BASF, Ludwigshafen, destilliertem Chlor. **2**, 200.
Grüneisen, E., Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. Bemerkungen zu einer unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung von A. Eucken. **1**, 379.

Hägg, G., Röntgenuntersuchungen über die Nitride des Mangans. **4**, 346.
— siehe *Westgren, A.* **4**, 453.
Harteck, P., siehe *Bonhoeffer, K. F.* **4**, 113. **5**, 292, 293.
Hartel, H. v., siehe *Ebert, L. Eisenschitz, R.* **1**, 94.
Hassel, O. und *Luzanski, N.*, Über das Raumgitter der trigonalen Form des Acetamids. **3**, 282.
— und *Næshagen, E.*, Dielektrizitätskonstanten benzolischer Oxim- und Ketonlösungen. Das Dipolmoment des Benzaldoxim-*O*-Methylesters, des Acetophenons und des Benzophenons. **4**, 217.
Hedestrand, G., Die Berechnung der Molekularpolarisation gelöster Stoffe bei unendlicher Verdünnung. **2**, 428.
Herold, W., siehe *Wolf, K. L.* **5**, 124, 476.
Herzberg, G., Die Dissoziationsarbeit von Sauerstoff. **4**, 223.
Hess, K. und *Trogus, K.*, Über reversible und irreversible Gitteränderungen von Triacetylcellulose. Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. III. **5**, 161.
— siehe *Trogus, C.* **4**, 321.
Hettich, A., siehe *Schleede, A.* **3**, 479.
Hettner, G. und *Simon, Franz*, Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Umlagerungsgebiet. **1**, 293.
Hevesy, G. v. und *Biltz, M.*, Kinetische Vorgänge an metallischen Oberflächen. **3**, 271.
Hill, D. G., siehe *Taylor, H. S.* **2**, 449.
Hiller, K., siehe *Clusius, Kl.* **4**, 158.
— siehe *Eucken, A.* **4**, 142.
Hochberg, J., siehe *Petrikaln, A.* **3**, 217, 405. **4**, 299.
Hoffmann, G., siehe *Eucken, A.* **5**, 442.
Hückel, Walter, Molekülbau und Dipolmoment. **2**, 451.

Jost, W., Der Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung. **3**, 95.
— und *Jung, G.*, Der Einfluss des Druckes auf die photochemische Bromwasserstoffbildung. **3**, 83.
— siehe *Blüh, O.* **1**, 270.
Jung, G., Elektrostriktion durch gelöste Dipolmoleküle. **3**, 204.
— und *Schleede, A.*, Über die Molekularpolarisation von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen. **4**, 207.
— siehe *Jost, W.* **3**, 83.
— siehe *Schleede, A.* **3**, 479.

Kälberer, W., siehe *Dohse, H.* **5**, 156.
Kallmann, H. und *London, F.*, Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen. **2**, 207.
Karagunis, G., siehe *Fromherz, H.* **1**, 346.
— siehe *Fajans, K.* **5**, 385.
Karl, A., siehe *Venkateswaran, S.* **1**, 466.
Kassel, L. S., Der thermische Ozonverfall bei kleinen Drucken. **2**, 264.
Katz, J. R., siehe *Büchner, E. H.* **5**, 327.
Klemenc, A. und *Patat, F.*, Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff. I. Das Verhalten gegen Äthylen. **3**, 289.
Klingler, E., siehe *Kornfeld, G.* **4**, 37.
Klingstedt, F. W., Ultraviolette Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate. **1**, 74.
Kohner, H., Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. **1**, 427.
— siehe *Geffcken, W.* **1**, 456.
Kornfeld, G. und *Klingler, E.*, Die Kinetik der Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ bei geringen Drucken und unter Wirkung eines starken Magnetfeldes. **4**, 37.
Kotowski, A., siehe *Pietsch, E.* **5**, 1.
Kowalsky, A., Über die Entzündung des Phosphordampfes in Sauerstoff. **4**, 288.
Kratky, O., Über Seidenfibroin. II. **5**, 297.
— siehe *Burgeni, A.* **4**, 401.
Kuhn, Werner, Quantitative Verhältnisse und Beziehungen bei der natürlichen optischen Aktivität. **4**, 14.

Lautsch, Werner, Molekulare Lichtzerstreuung, Dielektrizitätskonstante und Dispersion einiger organischer Verbindungen. **1**, 115.
Leipunsky, A. J., Die Oxydation des Quecksilbers in Gegenwart von glühendem Platin. **1**, 369.
— und *Sagulin, A. W.*, Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff. **1**, 362.
— und *Sagulin, A. W.*, Zusatz zur Arbeit „Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff“. **3**, 215.
Lenher, S., siehe *Bodenstein, M.* **3**, 459.
Ley, H. und *Arends, B.*, Absorption der Carboxylgruppe im kurzwelligen Ultraviolett. **4**, 234.
London, F., siehe *Kallmann, H.* **2**, 207.
Lüde, K. v., siehe *Eucken, A.* **5**, 413.
Luzanski, N., siehe *Hassel, O.* **3**, 282.

Mark, H. und *Meyer, K. H.*, Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose. II. **2**, 115.
— und *Susich, G. v.*, Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose. III. **4**, 431.
Mecke, R., siehe *Badger, R. M.* **5**, 333.
Meidinger, W., Die Bromierung des Benzols im Licht. **5**, 29.
Menschick, W., siehe *Fromherz, H.* **2**, 399. **3**, 1.
Meyer, K. H., siehe *Mark, H.* **2**, 115.
— *L.*, siehe *Eucken, A.* **5**, 452.
— *Stefan* und *Schweidler, E. v.*, Radioaktivität. **1**, 292 (R).
Möller, H. und *Reis, H.*, Über die Beschaffenheit der Interferenzlinien bei Röntgenaufnahmen an vielkristallinem Material. II. **2**, 317.

Nakamura, G., Das Absorptionsspektrum des Lithiumhydrids und die molekularen Konstanten des *LiH*. **3**, 80.
Nakashima, K., siehe *Weigert, F.* **4**, 258.
Næshagen, E., siehe *Hassel, O.* **4**, 217.
Noyes jun., W. A., Die photochemische Reaktion zwischen Quecksilberdampf und Sauerstoff. **2**, 445.

Ootuka, H. und *Schay, G.*, Über hochverdünnte Flammen IV und V. **1**, 62, 68.
Oftedal, I., Bemerkungen über Gitterdimensionen und Phasenbereich der magnetkiesartigen Stoffe Fe_xS_y. **4**, 67.
— Über die Kristallstruktur von Tysonit mit einigen künstlich hergestellten Lanthanidenfluoriden. **5**, 272.
— siehe *Broch, E.* **3**, 209.

Pabst, A., Eine Röntgenuntersuchung des Systems *Au—Hg*. **3**, 443.
— siehe *Broch, E.* **3**, 209.
Padelt, E., siehe *Bodenstein, M.* **5**, 209.
Paneth, Fritz und *Peters, Kurt*, Heliumuntersuchungen. II. **1**, 170.
— und *Peters, Kurt*, Heliumuntersuchungen. III. Über das Verhalten von Helium zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen. **1**, 253.
Parts, A., Über das Dipolmoment des symmetrischen Trinitrobenzols. **4**, 227.
Patat, F., siehe *Klemenc, A.* **3**, 289.
Peters, Kurt, siehe *Paneth, Fritz*. **1**, 170, 253.
Petrikaln, A., Über die Bedeutung der Raman-Spektren für die Struktur und Bindungsfragen der organischen Stoffe. **3**, 360.
— und *Hochberg, J.*, Über den Raman-Effekt. **3**, 217.
— und *Hochberg, J.*, Berichtigungen zu der Arbeit „Über den Raman-Effekt“. **3**, 405.
— und *Hochberg, J.*, Über die Raman-Spektren einiger organischer und anorganischer Verbindungen. **4**, 299.
Pietsch, E., *Kotowski, A.* und *Berend, G.*, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. IV. Experimenteller Nachweis der Adlineation durch topochemische Reaktionen. **5**, 1.
— siehe *Schwab, Georg-Maria*. **1**, 385. **2**, 262.
Polanyi, M., siehe *Beutler, H.* **1**, 3.
— siehe *Bogdandy, St. v.* **1**, 21.
— und *Schay, G.*, Über hochverdünnte Flammen. III. **1**, 30.
— und *Schay, G.*, Berichtigung zu der Arbeit „Über hochverdünnte Flammen. III“. **1**, 384.

Quittner, Fr. und *Smekal, A.*, Leitfähigkeitsuntersuchungen an Ionenkristallen. Einfluss von Temperung, Bewässerung und Plastizierung. **3**, 562.

Rădulescu, D. und *Bărbulescu, F.*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. I. Struktur der Absorptionsresonatoren der halochromen Komplexverbindungen der Chinone und Chinhydrone. **5**, 177.
— und *Georgescu, H.*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. II. Die Polarität der Substituenten als entscheidender Faktor der Bandenverschiebung. **5**, 189.
— Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. III. Halochromieerscheinungen beim Sulfonieren. **5**, 301.
Reis, H., siehe *Möller, H.* **2**, 317.
Rjabinin, G., siehe *Semenoff, N.* **1**, 192.
Ruhemann, M., siehe *Simon, Franz.* **2**, 340.

Sagulin, A. W., Über Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck. **1**, 275.
— siehe *Leipunsky, A. J.* **1**, 362. **3**, 215.
Samwel, P. J. P., siehe *Büchner, E. H.* **5**, 327.
Sängewald, R., siehe *Weissberger, A.* **5**, 237.
Schay, G., siehe *Ootuka, H.* **1**, 62, 68.
— siehe *Polanyi, M.* **1**, 30, 384.
Scheibe, G., Die Absorption der Halogenionen in wässeriger Lösung im beginnenden Schumann-Ultraviolett (Elektronenaffinitätsspektren). **5**, 355.
Schleede, A., *Jung, G.* und *Hettich, A.*, Bemerkung zur Erklärung der an Ca_4-Derivaten gefundenen Orientierungspolarisationen. **3**, 479.
— siehe *Jung, G.* **4**, 207.
Schmidt, H., siehe *Schwab, G.-M.* **3**, 337.
— *Richard*, Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäuredimethylester. **1**, 205.
Schultze, G., Die photochemische Bildung von Phosgen. V. Die Reaktion bei intensiv getrockneten Gasen. **5**, 368.
— siehe *Wartenberg, H. v.* **2**, 1.
Schumacher, H. J. und *Sprenger, G.*, Die Reaktion zwischen Stickstoffpentoxyd und Ozon. II. **2**, 267.
— und *Wagner, C.*, Über den Mechanismus der photochemischen Zersetzung von Chlormonoxyd sowie der chlorsensibilisierten Ozonzersetzung. **5**, 199.
— siehe *Bodenstein, M.* **5**, 209, 233.
Schwab, G.-M., Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen. II. **5**, 406.
— und *Pietsch, Erich*, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. I. **1**, 385.
— und *Pietsch, Erich*, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. II. Über einen experimentellen Fall der Adlineation. **2**, 262.
— und *Schmidt, H.*, Katalytischer Zerfall des Ammoniaks. II. **3**, 337.
Schweidler, E. v., siehe *Meyer, Stefan.* **1**, 292 (R).
Semenoff, N., Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. **2**, 161.
— Zur Kinetik der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. **2**, 169.

Semenoff, N. und *Rjabinin, G.*, Die Oxydation des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken. **1**, 192.

Senftleben, H., Demonstration der Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffmodifikationen. **4**, 169.

Simon, Franz, Ruhemann, Martin und *Edwards, W. A. Th.*, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. I. **2**, 340.

— siehe *Aharoni, J.* **4**, 175.

— siehe *Hettner, G.* **1**, 293.

Skrabal, A., Reaktionsgeschwindigkeit, Konzentration und Aktivität. **3**, 247.

Smekal, A., Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden" festen Verbindungen. **5**, 60.

— siehe *Quittner, F.* **3**, 562.

Sprenger, G., siehe *Schumacher, J.* **2**, 267.

Stark, Ad., siehe *Bredig, G.* **2**, 282.

Staude, H., siehe *Elvegård, E.* **2**, 149.

Steiner, W., siehe *Bay, Z.* **1**, 239. **3**, 149.

Susich, G. v., siehe *Mark, H.* **4**, 431.

Syrkin, J. K., Zur Frage der Dimensionen zweiatomiger Moleküle. **5**, 156.

Taylor, H. S. und *Hill, D. G.*, Die Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffen. **2**, 449.

Thomassen, L., Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle. **2**, 349.

— Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle. II. **4**, 277.

Titow, W. J., siehe *Wolkowa, Z. W.* **4**, 71.

Trifonoff, A., Über die Rolle der Gefässwände in der photochemischen Reaktion $H_2 + Cl_2$. **3**, 195.

Trogus, C. und *Hess, K.*, Das Translationsgitter der Methylcellulose. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. II.) **4**, 321.

— siehe *Hess, K.* **5**, 161.

Tronstad, L., Zur Frage der verschiedenen Modifikationen des Ammoniaks. **5**, 365.

Venkateswaran, S. und *Karl, A.*, Der Raman-Effekt in Alkoholen. **1**, 466.

Volkmann, H., siehe *Wolf, K. L.* **3**, 139.

Wagner, C., siehe *Bodenstein, M.* **3**, 456, 459.

— siehe *Schumacher, H. J.* **5**, 199.

— *G.*, Die röntgenographische Untersuchung des Mischkristallsystems $BaSO_4 + KMnO_4$. **2**, 27.

Walden, P. und *Werner, O.*, Über die Dipolmomente einiger mono- und bisubstituierter Benzolderivate. **2**, 10.

Wartenberg, H. v. und *Schultze, G.*, Die Einwirkung atomaren Wasserstoffs auf Kohlenwasserstoffe. **2**, 1.

Weigert, F., Photodichroismus und Photoanisotropie. I. Grunderscheinungen und Definitionen. **3**, 377.

— Photodichroismus und Photoanisotropie. II. Die Grunderscheinungen des induzierten Photodichroismus und die Versuchsmethodik. **3**, 389.

Weigert, F., Photodichroismus und Photoanisotropie. III Quantitative Messungen des induzierten Photodichroismus. **4**, 83.
— und *Elvegård, E.*, Photodichroismus und Photoanisotropie. IV. Farbenanpassungen der Photochloride. **4**, 239.
— und *Nakashima, K.*, Photodichroismus und Photoanisotropie. V. Farbenanpassungen in Farbstoffsystemen. **4**, 258.
— siehe *Elvegård, E.* **2**, 149.
Weissberger, A. und *Sängewald, R.*, Über die elektrischen Momente aromatischer Paradiamine. **5**, 237.
— und *Williams, J. W.*, Über die elektrischen Momente einiger Substitutionsprodukte des Benzols und Diphenyls. **3**, 367.
Werner, O., Über den Gültigkeitsbereich der Methode der verdünnten Lösungen für die Bestimmung des Dipolmoments. **4**, 312.
— Über das Dipolmoment der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile. **4**, 371.
— Über eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments. **4**, 393.
— siehe *Walden, P.* **2**, 10.
Westgren, A. und *Almin, A.*, Über die Raumerfüllung der Atome in den Legierungen. **5**, 14.
— *Hägg, G.* und *Eriksson, S.*, Röntgenanalyse der Systeme Kupfer—Antimon und Silber—Antimon. **4**, 453.
Williams, J. W., siehe *Weissberger, A.* **3**, 367.
Winther, Chr., Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte. III. Die Konstitution der Jodlösungen. **3**, 299.
— Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte. IV. Vorausberechnung der Lichtempfindlichkeit. **3**, 315.
Wohl, K., Über den Gaszustand niedrigsiedender Stoffe. **2**, 77.
— und *Elbe, G. v.*, Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Wärmestrahlung explodierender Gasgemische. Die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen. **5**, 241.
Wolf, K. L., Dipolmomente, Assoziation und Ultraviolettabsorption aliphatischer Ketone und ihrer Lösungen. I. Mitteilung einer Untersuchungsreihe über Lösungsmitteleinfluss und Reaktionsmechanismus vom Standpunkt der Dipoltheorie. **2**, 39.
— Über organische Dipolmoleküle mit einfach und doppelt gebautem Sauerstoff. **3**, 128.
— und *Herold, W.*, Über die Ultraviolettabsorption der Carbonylgruppe. **5**, 124.
— Berichtigung. **5**, 476.
— und *Volkmann, H.*, Über einen der Molrefraktion entsprechenden Ausdruck für die natürliche Drehung. **3**, 139.
Wolkowa, Z. W. und *Titow, W. J.*, Der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung und die Oberflächenspannung. **4**, 71.

Zell, R., siehe *Frankenburger, W.* **2**, 395.
Zwikker, C., siehe *Boer, H. J. de.* **3**, 407.
